

# Электронный архив УГЛТУ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РСФСР  
ПО ДЕЛАМ НАУКИ И ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ  
УРАЛЬСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО  
ЗНАМЕНИ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМЕНИ ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ  
И ПЛАСТИКОВ

Межвузовский сборник

Свердловск  
1992

УДК 674.8

В межаузовском сборнике помещены статьи преподавателей и научных сотрудников вузов. Большое внимание уделено вопросам комплексного использования сырья и применению в производстве древесных плитных материалов отходов других производств. Исследуются вопросы снижения эмиссии формальдегида из готовых материалов; очистки сточных вод производства ДВП.

Материалы, помещенные в сборнике, могут представить интерес для всех занимающихся древесными плитными материалами со - трудников вузов и НИИ и инженерно-технических работников деревообрабатывающей промышленности.

Печатается по решению Головного совета вузов по лесной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности и лесному хозяйству.

Утвержден редакционно-издательским советом института.

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

проф. А. А. Эльберт (ЛТА, отв. редактор); доц. В. М. Балакин (УЛТИ, зам. отв. редактора); доц. Н. И. Коршунова (УЛТИ, отв. секретарь), доц. И. А. Гемова (ЛТА), доц. В. Г. Дедыхин (УЛТИ), проф. А. Б. Израелич (ЛТА), доц. В. В. Глухих (УЛТИ)

## Рецензенты:

кафедра древесных пластиков и плит (Ленинградская лесотехническая академия);  
чл.-кор. АН СССР, проф. О. Н. Чупахин (Уральский политехнический институт)



Уральский лесотехнический институт, 1992

## ВВЕДЕНИЕ

В межвузовском сборнике научных трудов "Технология древесных плит и пластиков" помещены статьи преподавателей и сотрудников вузов, представленные в редколлегию в 1990-1991 гг.

Промышленность древесных плитных материалов заинтересована в разработке технологий производства экологически чистой продукции с высокими потребительскими свойствами, а также в возможности расширения сырьевой базы и применения нетрадиционных видов сырья.

В статьях сборника исследуются возможности:

- химической и механической модификации связующего вещества в производстве ДСтП, использования новых видов отвердителей и модификаторов с целью комплексного улучшения свойств, в том числе снижения эмиссии формальдегида;
- разработки технологических приемов, позволяющих повысить степень отверждения олигомера и снизить выделение токсичных веществ из ДСтП;
- использования твердых отходов других производств для частичной замены древесного сырья без ухудшения физико-механических свойств ДСтП и ДВП;
- синтеза новых огнезащитных составов с использованием отходов производства;
- очистки сточных вод производства ДВП с использованием новых полиэлектrolитов, с образованием полиэлектrolитных комплексов, рекомендуемых для частичной замены древесного сырья.

УДК 674.815 - 41

А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных,  
А.П.Штембах  
(Ленинградская лесотехническая  
академия),  
С.Ф.Гребенников  
(Ленинградский институт текстиль-  
ной и легкой промышленности)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Приведены данные исследования возможности использования отходов фильтров для ацетилцеллюлозы для частичной замены древесных частиц в производстве древесностружечных плит. Показано, что замена 20% древесного наполнителя гидратцеллюлозным волокном способствует повышению водостойкости плит. При этом не ухудшается их прочность и не увеличивается токсичность ДСП.

В связи с возрастающей потребностью народного хозяйства в древесностружечных плитах с особой остротой встает проблема сырьевого обеспечения производства данных древесных материалов. Одним из возможных путей решения этой задачи может быть использование в качестве древесного наполнителя отходов фильтров, применяемых при изготовлении ацетилцеллюлозы. В своей структуре данные материалы содержат вискозные и хлопковые волокна.

Целью данной работы является определение возможности использования для замещения древесного сырья в древесностружечных плитах гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ) - отходов фильтров для ацетилцеллюлозы, содержащих примерно равное количество:

- сухой, распухнувшей ткани с ВХ-67% и ВВм-33%;
- хлопчатобумажной ткани, плательной (батиста);
- бумаги А-диггин;
- иглопробивного полотна.

Количество волоконной смеси, вводимое в плиту, составило 5, 10, 15, 20 и 30% от массы абсолютно сухой древесины. В качестве связующего применяли карбамидоформальдегидную смолу



65%-й концентрации (КФ-МТ-15). В клеевой композиции наружных слоев содержание отвердителя (хлорида аммония) составило 0,5%, а во внутреннем - 1% от массы абсолютно сухой смолы. Количество связующего в наружных слоях - 15, во внутреннем - 12% от массы абсолютно сухой древесины. Распределение древесного наполнителя по слоям составило: в наружных - 40 и во внутреннем - 60 % от общей массы древесного сырья.

Трехслойные плиты размерами 400x400x16 мм и плотностью 700 кг/м<sup>3</sup> изготавливали на лабораторном оборудовании кафедры древесных пластиков и плит лесотехнической академии. Температура прессования была принята  $160 \pm 5$  °С при максимальном удельном давлении 2,2 МПа и продолжительности прессования 0,3 мин на 1 мм толщины плиты. После кондиционирования полученные плиты испытывали по стандартной методике. Эмиссию формальдегида определяли методом W KI (выдержка 24 ч при 40 °С).

В первом эксперименте волоконную смесь перемешивали в барабанном смесителе только с древесными частицами внутреннего слоя, а затем обрабатывали связующим. В качестве контроля были приняты древесностружечные плиты, изготовленные по стандартной технологии. Как показали результаты испытания полученных ДСтП (табл. I), имело место значительное снижение набухания ДСтП с

Таблица I

Влияние количества ГЦВ на свойства плит

Количество ГЦВ во внутреннем слое, %	Плотность плиты, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа, при		Набухание, %	Водопоглощение, %	Количество формальдегида, мг/100 г
		статическом изгибе	растяжении перпендикулярно пласти			
Контроль	741	28,3	0,47	41,5	72	38
5	737	26,1	0,47	26,5	60	35
10	720	27,4	0,40	22,2	57	42
15	756	24,3	0,47	25,7	66	40
20	744	26,2	0,24	20,8	61	38
30	754	23,2	0,29	24,8	57	42

добавкой волоконной смеси по сравнению с набуханием контрольных

образцов. При замене 20% древесины водостойкость плит возросла вдвое. Прочность этих ДСТП при статическом изгибе осталась практически на уровне прочности контрольных образцов. Ощутимо снизилась прочность склеивания в середине плиты. Возможно, это связано с тем, что при введении значительного количества ГЦВ часть его собирается в комки и поэтому не проклеивается связующим. Большое содержание таких неосмоленных мест существенно ослабляет прочность ДСТП при растяжении перпендикулярно ее пласти.

Для изучения влияния степени помола гидратцеллюлозного волокна, вводимого в древесный наполнитель, на физико-механические свойства плит волоконную смесь дополнительно измельчали в молотковой дробилке. Замешали 20% древесных частиц внутреннего слоя ДСТП волокном с различной степенью измельчения. Как показали результаты испытания изготовленных плит (табл.2), при осмолении композиции наполнителя, содержащего ГЦВ фракций № 9, 10, происходит значительное комкование волокна во вращающемся

Таблица 2

Влияние степени измельчения ГЦВ на свойства плит

Номер фракции	Плотность плиты, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа, при статическом изгибе	растяжении перпендикулярно пласти плиты	Набухание, %	Водопоглощение, %	Количество $\text{CH}_2\text{O}$ , мг/100 г
Контроль	753	25,4	0,48	40,5	78	36
9	775	23,6	0,36	28,2	64	37
10	766	26,7	0,38	26,7	61	34
15	745	23,3	0,45	25,3	60	35

смесителе, что опять приводит к неравномерным осмолению и формированию стружечного пакета и, как следствие, снижает прочность плиты при растяжении перпендикулярно ее пласти. Более крупная фракция волокна № 15 распределяется в объеме стружечной композиции равномерно и поэтому не снижает прочности данных ДСТП по сравнению с прочностью контрольных образцов. Таким образом, установлено, что степень измельчения ГЦВ влияет на равномерность формирования ковра плиты и на его прочность. Не-

желательно сильно размалывать волокнистую смесь, поскольку при осмолении ее происходит значительное комкование.

Результаты данной работы показали возможность замены 20% древесных частиц отходами фильтров для ацетилцеллюлозы в производстве древесностружечных плит. При этом удастся более чем на 40% повысить водостойкость ДСтП без ухудшения их прочностных свойств и увеличения токсичности.

Материал поступил в  
редколлегиям 05.02.91

УДК 674.315-41

В.В.Васильев, Е.Е.Комарова,  
Г.И.Жукова  
(Ленинградская лесотехническая  
академия)

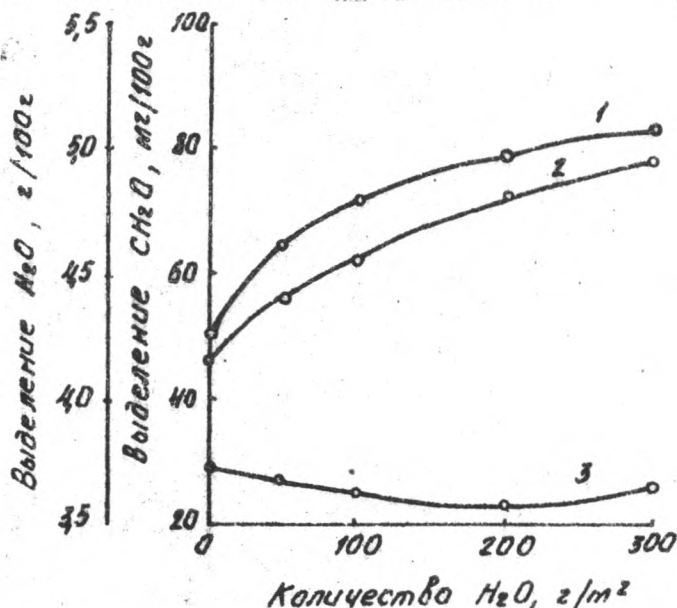
## ВЛИЯНИЕ "ПАРОВОГО УДАРА" НА ТОКСИЧНОСТЬ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Исследованы влияние количества воды, наносимой на поверхность древесностружечного пакета для "парового удара", на физико-механические свойства плит и их токсичность, а также влияние на токсичность ДСтП веществ, способных регулировать степень отверждения связующего.

Токсичность древесностружечных плит является одним из основных недостатков, ограничивающих применение ДСтП. Количество формальдегида, выделяющегося из плит, зависит от множества технологических факторов их производства [1]. В основном на токсичность ДСтП оказывают влияние температура прессования, плотность плиты и влажность стружки наружного олоя. Увеличение значений этих факторов приводит к снижению выделения формальдегида из готовых плит. Одним из путей увеличения влажности наружных слоев является "паровой удар", кроме того, при этом ускоряется прогрев внутреннего слоя плиты [2].

Исследовали влияние количества воды, наносимой на поверхность древесностружечного пакета, на физико-механические свойства плит и их токсичность. Древесные частицы обрабатывали свя-

зующим на основе карбамидоформальдегидной смолы марки КТ-0 с 1% хлористого аммония в качестве отвердителя. Содержание связующего - 12%. Формировали ковер и на его поверхность наносили воду методом пневматического распыления в количестве 0...300 г/м<sup>2</sup>. Древесностружечные плиты толщиной 16 мм прессовали при температуре 170 °С, продолжительности прессования 0,3 мин/мм толщины готовой плиты и удельном давлении 2,5 МПа. При прессовании плит производили отбор парогазовой смеси, в которой определяли содержание формальдегида и количество выделившейся воды. Содержание формальдегида определяли фотоколориметрическим методом с использованием ацетилацетона. Количество воды, выделяющейся из плит, определяли весовым методом. Токсичность готовых плит определяли методом WKI (60°C, 4 ч) с последующим фотоколориметрическим титрованием с ацетилацетоном [3]. Результаты исследований представлены на рисунке и в табл. I.



Выделение формальдегида (I) и воды (II) во время прессования и токсичность (III) готовых ДСтП

Результаты показывают, что увеличение количества воды,

применяемой для "парового удара", приводит к росту выхода парогазовой смеси (см. рисунок) при этом увеличивается и количество формальдегида, уносимого с паром из плиты. Дополнительный выход формальдегида, образующегося при отверждении связующего, положительно сказывается на токсичности готовых плит (см. рисунок). При расходе воды до  $150 \text{ г/м}^2$  токсичность древесностружечных плит уменьшается. При дальнейшем увеличении количества воды, наносимой на поверхность ковра, выделение формальдегида возрастает. Это обусловлено избыточной влажностью внутреннего слоя, что приводит к снижению степени отверждения связующего, а кроме того, в избыточно увлажненных условиях происходит термодролитическая деструкция смолы, приводящая к дополнительному выделению формальдегида из плит.

Экспериментальные данные показывают (табл. I), что применение "парового удара" не оказывает влияния на прочность плит при статическом изгибе, однако наблюдается значительное ухудшение остальных физико-механических показателей плит по сравнению с теми же показателями контрольных. Следует отметить, что разрушение плит при растяжении перпендикулярно пласти происходило по наружному слою, подвергнутому переувлажнению. Повышение прочности плит до уровня прочности контрольных может быть достигнуто снятием наружного слоя путем шлифования ДСтП.

Таблица I

Физико-механические свойства плит, изготовленных с  
"паровым ударом", при различном расходе воды

Количество воды, $\text{г/м}^2$	Плот- ность, $\text{кг/м}^3$	Предел прочности, МПа		Набуха- ние, %	Водопог- лощение, %
		при стати- ческом из- гибе	при растяжении перпендикулярно пласти		
0	650	25,2	0,48	19,4	68,8
50	655	27,4	0,40	19,9	71,0
100	672	26,9	0,32	26,5	77,0
200	650	26,1	0,21	32,0	80,2
300	677	22,5	0,10	33,5	84,8

Таким образом, применение "парового удара" позволяет снизить токсичность ДСтП на 12...15%, но расход воды, наносимой

на поверхность ковра, не должен превышать 100...150 г/м<sup>2</sup>.

Для повышения эффективности рассматриваемого метода в состав наносимой воды (расход 100 г/м<sup>2</sup>) вводили вещества, способные регулировать процесс отверждения связующего. В качестве таких веществ использовали растворы кислот, которые наносили на поверхность стружечного пакета перед прессованием плит. На первом этапе исследований для "парового удара" использовали щавелевую кислоту 5%-й концентрации. Результаты исследований (табл.2) показывают, что в данном случае не достигается существенного изменения токсичности ДСтП. В связи с этим в дальнейших экспериментах усилили влияние кислоты, применив для "парового удара" уксусную кислоту 10%-й концентрации.

Таблица 2

Токсичность и физико-механические свойства плит,  
изготовленных с "паровым ударом", содержащим кислоту

Вещество, применяемое для "парово- го удара"	Плот- ность плит, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности, МПа		Набу- ха- ние, %	Водо- пог- лоще- ние, %	Выде- ление форм- альде- гида, мг/100г
		при стати- ческом из- гибе	при растя- жении пер- пендику- лярно плас- ти			
Без "парового удара"	650	25,2	0,48	19,4	68,8	29,0
Вода	672	26,9	0,32	26,5	77,0	25,5
Кислота кон- центрацией, %:						
щавелевая, 5	661	23,0	0,26	26,7	86,3	24,4
уксусная, 10	649	27,5	0,25	20,0	64,7	18,9
соляная, 10	653	25,8	0,29	18,7	67,7	17,0

Токсичность ДСтП (см.табл.2) снижается по сравнению с токсичностями контрольных плит и плит, где применяли для "парового удара" щавелевую кислоту. Предположили, что замена слабой кислоты на сильную позволит достигнуть еще более значительного снижения выделения формальдегида. Для этой цели использовали соляную кислоту 10%-й концентрации. Однако результаты экспериментов (см.табл.2) показали, что токсичность плит, изго-

товленных с "паровым ударом" уксусной или соляной кислотами, одинакова. Можно сделать вывод, что дальнейшее усиление действия кислоты не приводит к уменьшению выделения формальдегида.

Таким образом, применение растворов кислот для "парового удара" позволяет снизить токсичность ДСП на 35...40% по сравнению с токсичностью контрольных плит без "парового удара".

## Библиографический список

1. Рошмаков Б.В. и др. Оптимальные условия получения древесностружечных плит пониженной токсичности // ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фанера. 1990. Вып.4. С. 15-23.

2. Справочник по производству древесностружечных плит /И.А.Отлев, Ц.Б.Штейнберг, Л.С.Отлева, Д.А.Бова, Н.И.Жуков, Г.И.Конаш, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Лесн.пром-сть, 1990. 384 с.

3. Комарова Е.Е. и др. Определение формальдегида, выделяющегося из древесностружечных плит, фотоколориметрическим методом с использованием ацетилацетона // ВНИПИЭЛеспром. Плиты и фанера. 1987. Вып.12. С. 16-19.

Материал поступил в  
редколлегия 05.02.91.

УДК 674.815-41

С.Д.Каменков, Н.А.Коршунова,  
Л.Л.Крылов, Н.С.Тиме, А.В.Пранкевич  
(Ленинградская лесотехническая  
академия)

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ КАК СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Исследована возможность механической модификации карбамидоформальдегидного олигомера посредством воздействия ультразвуковыми колебаниями. Выделение формальдегида из древесностружечных плит на основе модифицированного связующего сокращается вдвое по сравнению с выделением формальдегида из контрольных образцов.



Ранее проведенными исследованиями было показано, что ультразвуковая обработка карбамидоформальдегидной смолы способствует снижению выделения формальдегида из отвержденного связующего [1].

В данной работе исследовали влияние продолжительности ультразвуковой обработки на физико-химические свойства карбамидоформальдегидного олигомера. С этой целью проводили обработку его ультразвуком на установке УЗД-Т-1-2Т с частотой генератора 22 кГц. Продолжительность обработки изменяли с 3 до 20 мин. После обработки определяли влажность, время желатинизации, содержание свободного формальдегида и метилольных групп. Как свидетельствуют данные, с увеличением продолжительности обработки наблюдается снижение вязкости, времени желатинизации (рис.1), что подтверждает предположение об изменении надмолекулярной структуры [2]. Изменение содержания метилольных групп также зависит от продолжительности ультразвуковой обработки: наблюдается их рост в начальной стадии озвучивания, а затем постепенное их уменьшение (рис.2). Это, вероятно, объясняется освобождением метилольных групп, связанных ассоциативными связями в глобуле коллоидной системы. Вместе с тем содержание свободного формальдегида равномерно снижается с увеличением продолжительности ультразвуковой обработки. Необходимо отметить, что во время обработки смолы ультразвуком наблюдается значительное повышение температуры (до  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ), что может влиять на содержание свободного формальдегида. С целью проверки этого предположения определяли суммарное содержание метилоль-

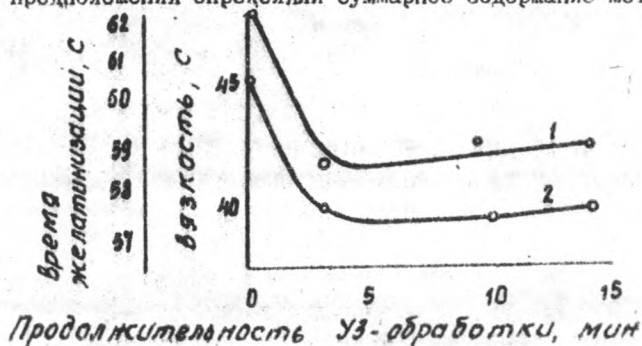


Рис.1. Зависимость вязкости (I) и времени желатинизации (2) от продолжительности ультразвуковой обработки



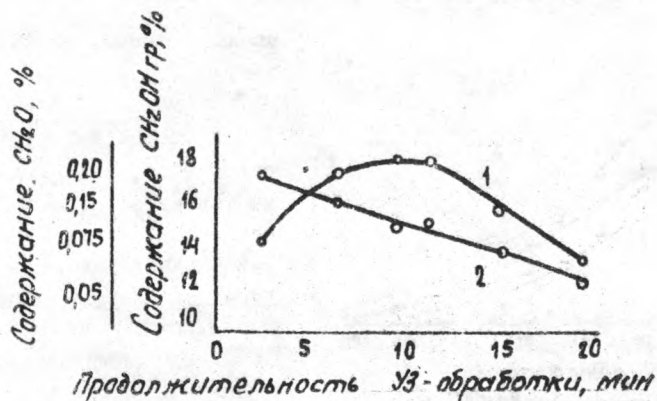


Рис. 2. Влияние продолжительности ультразвуковой обработки на содержание метилольных групп (1) и свободного формальдегида (2) в карбаминоформальдегидной смоле

ных групп и свободного формальдегида в карбаминоформальдегидной смоле, подвергнутой нагреванию до указанной температуры. Как свидетельствуют данные (рис. 3), характер изменения метилольных групп и свободного формальдегида зависит от условий воздействия температуры на образец: нагревание смолы приводит к снижению суммы метилольных групп и свободного формальдегида вследствие продолжающегося процесса поликонденсации (кривая 2); в образце, подвергнутом ультразвуковому воздействию, содер-

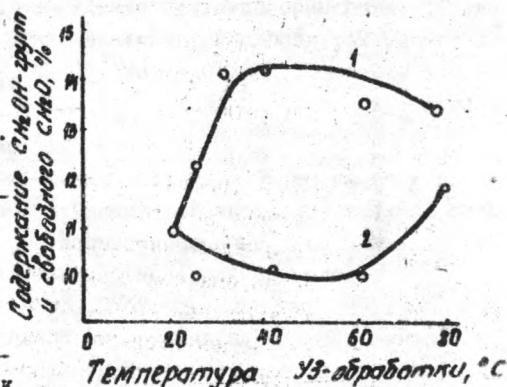


Рис. 3. Влияние температуры обработки карбаминоформальдегидного олигомера на суммарное содержание свободного формальдегида и метилольных групп: 1 - ультразвуковая обработка, 2 - нагревание

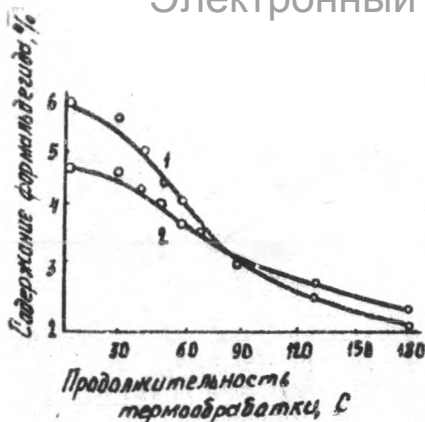


Рис. 4. Кинетика изменения содержания метилольных групп в процессе термообработки при 100°C карбамидоформальдегидного олигомера: 1 — карбамидоформальдегидный олигомер, 2 — карбамидоформальдегидный олигомер, подвергнутый ультразвуковой обработке

мольных групп на 20% (рис. 4). Увеличение константы скорости способствует конверсии метилольных групп, получению более плотной сшивки отвержденного олигомера.

При определении эмиссии формальдегида из отвержденного олигомера, высушенного при 20°C, было замечено, что минимальное количество его выделяется из образца карбамидоформальдегидного олигомера, подвергнутого предварительной обработке ультразвуком в течение 10 мин:

Время ультразвукового воздействия, мин	Эмиссия формальдегида, мг/г, при температуре сушки, °C	
	20	100
0 .....	172,10	23,39
3 .....	102,10	19,69
5 .....	88,93	12,04
7 .....	98,01	5,41
10 .....	90,00	2,37
15 .....	138,20	7,09
20 .....	168,00	8,12

жение метилольных групп и свободного формальдегида увеличивается (кривая 1). Это является доказательством того, что механизмы теплового воздействия и ультразвуковых колебаний на карбамидоформальдегидный олигомер различны.

Была изучена кинетика изменения метилольных групп в процессе термообработки при 100°C карбамидоформальдегидного олигомера, подвергнутого предварительно ультразвуковой обработке. Обработанные на ЭМ данные свидетельствуют о том, что ультразвуковая обработка способствует повышению константы скорости изменения мети-

Таблица I

Влияние вида акцептора формальдегида на его эмиссию из карбамидоформальдегидного олигомера

Акцептор	Время отверждения, мин		Без термообработки				Термообработка при 100°C			
							Содержание, %			
					формальде-гид		метилольных групп		формальде-гид	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Без акцептора	94	90	0,18	0,17	14,59	15,34	0,17	0,16	12,17	12,91
$(N H_2)_2 CO$	90	88	0,19	0,17	14,60	15,25	0,16	0,10	12,00	12,70
$Na_2 S_2 O_3$	126	124	0,19	0,19	14,45	15,25	0,19	0,18	11,92	12,72

Примечание. 1 - без ультразвуковой обработки, 2 - с обработкой ультразвуком.

С целью более эффективного снижения выделения формальдегида из карбаминоформальдегидного олигомера проводили его обработку ультразвуком в присутствии акцепторов формальдегида, которые вводили в количестве 1% от массы карбаминоформальдегидного олигомера (табл.1). При этом было обнаружено, что при термической обработке образцов наибольшее влияние на выделение формальдегида оказывает карбамид. При определении токсичности методом WKI было установлено, что оптимальное содержание акцептора составляет 3% от массы олигомера (табл.2).

Таблица 2

Токсичность карбаминоформальдегидной смолы, подвергнутой  
ультразвуковой обработке совместно с карбамидом

Температура термообработки, °C	Выделение формальдегида, мг/100г смолы, при содержании карбамида, %		
	0	2	3
20	<u>172,0</u>	<u>150,7</u>	<u>36,0</u>
	88,9	87,7	36,0
100	<u>80,1</u>	<u>70,2</u>	<u>35,1</u>
	74,6	73,3	33,6
160	<u>63,4</u>	<u>50,1</u>	<u>31,5</u>
	44,7	36,3	10,8

Примечание. Смола, не подвергнутая (в числителе) и подвергнутая (в знаменателе) ультразвуковой обработке.

Для оценки влияния модифицированного карбаминоформальдегидного связующего на свойства древесностружечных плит были изготовлены однослойные плиты плотностью 750 кг/м<sup>3</sup>, содержащие 12% связующего. Как свидетельствуют данные (табл.3), выделение формальдегида из плит, содержащих карбаминоформальдегидную смолу, подвергнутую ультразвуковому воздействию, вдвое меньше, чем из плит, содержащих карбаминоформальдегидную смолу, не подвергнутую УЗ обработке. При этом физико-механические свойства плит не ухудшаются: прочность при изгибе и прочность на разрыв

перпендикулярно поверхности плиты возрастают приблизительно на 30% и на столько же снижается величина набухания.

Таблица 3

Свойства древесностружечных плит, изготовленных на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной ультразвуком

Вид обработки	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, МПа, при		Набухание, %	Выделение формальдегида из плит, мг/100г плиты, методом перфорации	
		изгибе	растяжении перпендикулярно пласти		перфорации	FWKI
-	760	29,6	0,30	22	35	32
УЗ обработка	770	36,4	0,40	13	16	16
УЗ обработка совместно с карбамидом	800	40,0	0,40	16	12	8

Таким образом, использование в качестве связующего карбамидоформальдегидной смолы, обработанной ультразвуком, способствует снижению выделения формальдегида из отвержденной карбамидоформальдегидной смолы и из древесностружечных плит на ее основе.

## Библиографический список

1. Каменков С.Д., Тиме Н.С., Коршунова Н.А. Влияние физической модификации карбамидоформальдегидной смолы на токсичность древесностружечных плит// Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1991. С. 57 - 62.
2. Грицак С.А., Панов В.В. Исследование влияния акустического воздействия на свойства карбамидоформальдегидных смол: Тез. докл. респ. науч.-техн. конф. "НТП в лесн. и деревообр. пром-сти". Киев, 1989. С. 72.

Материал поступил в  
редколлегия 05.02.91.

УДК 674.815-41

Д.П.Коврижных, А.А.Эльберт  
(Ленинградская лесотехническая  
академия)

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Разработан новый отвердитель фенолоформальдегидных смол резольного типа на основе персульфата аммония, растворенного в 1 н растворе гидроксида натрия. Применение отвердителя сокращает время отверждения смолы и время горячего прессования.

Фенолоформальдегидные смолы широко используются за рубежом в производстве как обычных, так и атмосферостойких древесных плит. Отечественные водорастворимые фенольные смолы имеют недостаточную степень отверждения при температуре 100...105°C, соответствующей прогреву середины плиты. Это вызывает необходимость значительного увеличения продолжительности прессования и использования дополнительных катализаторов отверждения [1, 2]. Обычно используются катализаторы кислотного типа, а также резорцин, резорциновые смолы или смеси этих соединений [2,3], но и в этих случаях продолжительность отверждения фенолоформальдегидной смолы СФЖ-3014 при 100°C превышает 4 мин [3].

В ЛТА им.С.М.Кирова на кафедре древесных пластиков и плит разработано несколько композиций катализаторов отверждения фенольных смол резольного типа: на основе сульфата алюминия, уротропина и хлорида аммония [1,2]. Продолжительность отверждения смолы удалось снизить до уровня 50...60 с. Древесностружечные плиты в этом случае можно было получать при сокращенном режиме прессования без снижения физико-механических свойств. Катализаторы кислотного отверждения вводили на осмоленную древесину отдельно от смолы, что затрудняло их использование в производстве ДСП. С целью ускорения процесса отверждения фенольных смол, увеличения их адгезии к древесине и сокращения продолжительности горячего прессования плит разработана эффективная отверждающая система: 10%-й раствор пероксодисульфата (персульфата) аммония в 1 н растворе гидроксида натрия. При

введении 1% отвердителя (в расчете на персульфат аммония) от массы абс.сухой смолы полученное связующее имеет pH выше 8 и сохраняет жизнеспособность в течение 5...7 сут, поэтому отвердитель можно вводить в фенольную смолу перед осмолением древесных частиц. Применение отверждающей системы сокращает продолжительность отверждения фенольной смолы практически вдвое как при температуре 100, так и при 150°C (табл. I).

Таблица I

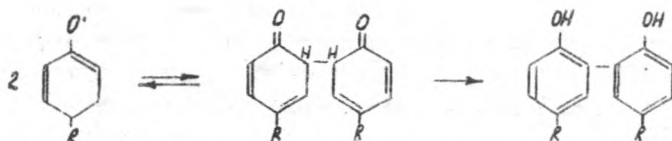
Физико-химические свойства фенольного связующего

Количество отвердите- ля, %	Время желатинизации, с, при температуре, °C		Количество веществ, раствори- мых в воде, <sup>x</sup> %	Предел проч- ности при сдви- ге, МПа (при температуре 120°C)
	100	150		
0	40	30	91,0	1,5
0,5	31	16	42,4	2,6
1,0	20	15	30,0	2,9
2,0	18	12	29,6	3,0

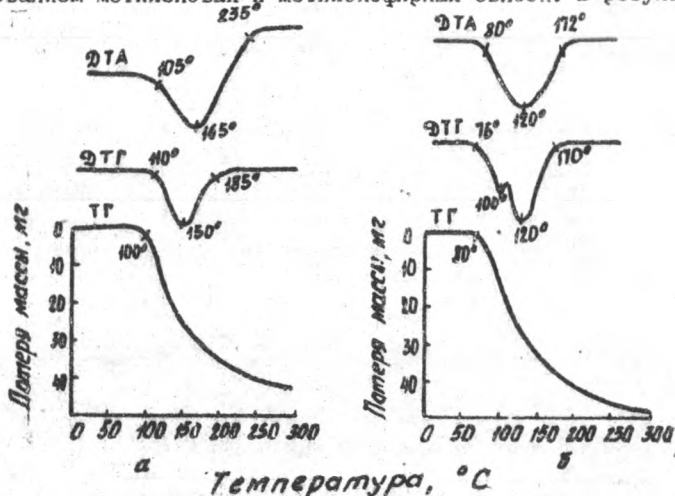
<sup>x</sup> После термообработки в течение 10 мин при 100°C.

Анализ дериватограмм фенольной смолы при использовании персульфата аммония показал, что процесс отверждения проходит в интервале температур 80...120...170°C, т.е. начинается при более низкой температуре и проходит с большей скоростью за счет одновременного протекания реакций радикальной полимеризации и поликонденсации (рисунок).

При разложении персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в нейтральной и щелочной средах происходит гомолитический разрыв пероксидной связи  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot -}$ . Под влиянием образовавшихся радикалов происходит гомолитический распад фенольных OH-групп, водород которых значительно более подвижен, чем в других типах связи. Образуются относительно стабильные фенольные радикалы  $\text{Ar-O}^{\cdot}$  за счет сопряжения с  $\pi$  - электронами ароматического кольца. В результате реакций феноксирадикалов образуются ссечения с C-C- и C-O-связями [4,5]:



Параллельно проходит поликонденсация фенольных соединений с образованием метиленовых и метиленэфирных связей. В результате



Дериватограммы фенолоформальдегидного связующего:  
 I - смола СФЖ-30I4; 2 - смола СФЖ-30I4 + 1%  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

достигается более высокая степень отверждения связующего, о чем свидетельствуют данные о содержании водорастворимых веществ в отвержденной ФФС (см. табл. I). Применение отверждающей системы повышает прочность склеивания древесины практически вдвое, что может быть связано со значительным увеличением в связующем количества свободных долгоживущих радикалов, которые вносят существенный вклад в увеличение адгезии фенолоформальдегидного связующего к древесине.

Древесностружечные плиты были изготовлены из древесины березы при температуре 160...180°C. Расчетная плотность плит - 700 кг/м<sup>3</sup>. Расход связующего составил: для наружных слоев плит I4, для внутреннего слоя - 10% от массы абс. сухой древесины. Отверждающая система -  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в 1н растворе NaOH - использовалась только в связующем внутреннем слое. Раствор персуль-



фата аммония смешивали с фенольной смолой и подавали на осмо-  
ление древесных частиц. Плиты были испытаны по стандартной ме-  
тодике, дополнительно определяли устойчивость плит к кипячению  
в воде в течении 2 ч с целью оценки их атмосферостойкости. По-  
сле обработки кипящей водой плиты были испытаны на статический  
изгиб. В соответствии с техническими условиями плиты являются  
атмосферостойкими, если остаточная прочность на статический  
изгиб не меньше 7 МПа. Результаты испытаний ДСП показали  
(табл.2), что добавка отвердителя обеспечивает сокращение цик-  
ла прессования до 0,35 мин/мм.

Таблица 2

Физико-механические свойства ДСП на основе  
фенолформальдегидного связующего

Количес- тво отвер- дителя в связующем внутренне- го слоя, %	Условия прессования		Плот- ность плит, кг/м <sup>3</sup>	Предел прочнос- ти при стати- ческом изгибе, МПа		Предел проч- ности при растяже- нии пер- пенди- кулярно поверх- ности, МПа	Набу- хание за 24 ч, %
	T, °C	продол- житель- ность, мин/мм		исход- ные плиты	после 2 ч ки- пячения в воде		
0	180	0,50	720	21,4	5,6	0,34	19,6
I	160	0,35	720	36,4	7,4	0,62	11,6
		0,40	720	38,1	8,2	0,71	10,8
		0,50	710	39,8	8,7	0,80	9,4
I	180	0,35	730	36,4	8,8	0,72	9,2
		0,40	720	40,2	8,9	0,75	8,5
		0,50	720	38,2	8,0	0,81	7,0

Полученные плиты имеют более высокие значения прочности  
при статическом изгибе и сохраняют остаточную прочность пос-  
ле 2 ч кипячения в воде на уровне выше 7 МПа.

Таким образом, можно сделать вывод об эффективности разработанной отверждающей системы на основе персульфата аммония для фенслоформальдегидных смол резольного типа [6]. Имеется реальная возможность значительного сокращения продолжительности прессования древесностружечных плит на основе ФМС, повышения их прочности и атмосферостойкости.

## Библиографический список

1. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн.пром-сть, 1964. 224 с.
2. Эльберт А.А., Коврижных Л.П. Атмосферостойкие древесностружечные плиты//ВНИПИЭИлеспром. Плиты и фанера. 1982. Вып.9. 40 с.
3. Кондратьев В.П., Доронин Ю.Г. Водостойкие клеи в деревообработке. М.: Лесн.пром-сть, 1988. 216 с.
4. Нонхибел Д., Теддер Д., Уолтон Д. Радикалы. М.: Мир, 1982. 266 с.
5. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 280 с.
6. А.с.1597375 СССР, МКИ<sup>3</sup> C08L97/02. Стружечно-клеёвая композиция/ А.А.Эльберт, Л.П.Коврижных, С.Д.Каменков, Б.В.Рощамаков, В.В.Васильев. (СССР). Заяв.21.12.87; Опубл.20.10.90, Бюл. № 37.

Материал поступил в  
редколлегия 05.02.91.

УДК 674.815-41:541.64

Н.И.Коршунова, Е.А.Трубченинова  
(Уральский лесотехнический ин-  
ститут)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Методом ИК-спектроскопии изучено отверждение промышленных образцов карбамидоформальдегидных олигомеров. Показано, что степень отверждения и разветвленность полимеров находятся в зависимости от мольного соотношения исходных компонентов при синтезе олигомера и от применяемого отвердителя.

Создание связующих веществ с заданными свойствами требует более глубоких знаний вопросов, связанных со структурой связующих и реакциями при их синтезе и отверждении.

Методом ИК-спектроскопии исследован процесс отверждения промышленных карбамидоформальдегидных смол марок КФ-МТ-15, КФ-0, КФ-Ж, полученных при разных мольных соотношениях исходных компонентов ( $\Phi : K = 1,2; 1,3; 1,6$  соответственно) и применяемых в качестве связующих веществ в производстве древесных плитных материалов, в том числе древесностружечных плит. Образцы смол отверждали в присутствии хлорида аммония или реагента ОХА при температурах 100, 130, 160°C, реально создающихся в процессе переработки смол.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре "specord 75IR" в интервале частот  $2000 \dots 700 \text{ см}^{-1}$ . Образцы отвержденных карбамидоформальдегидных олигомеров (КФ0) готовили в виде таблеток, запрессованных с КВг в концентрации 1,2...1,5 мг полимера на 800 мг КВг, жидкие смолы снимали в виде тонких пленок на стеклах КРС-5. Отнесение полос поглощения и методика количественных расчетов приняты, как в работе [1]. В качестве внутреннего стандарта использована полоса поглощения  $1650 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям группы  $C=O$ . По ИК-спектрам исследовали изменения, происходящие в образцах смол через 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 мин от начала действия температуры и отвердителя.

## Электронный архив УГЛТУ

В предыдущей работе [2] отмечалось, что в спектрах исследованных КФО наблюдаются сильные полосы поглощения в областях 1650, 1550, 1250...1290  $\text{см}^{-1}$  (Амид I, Амид II, Амид III соответственно) и в области 1020  $\text{см}^{-1}$ , относящейся к деформационным колебаниям C-O в метилольной группе. По принятой технологии синтеза на последней стадии для связывания свободного формальдегида вводится дополнительная порция карбамида, тем большая, чем ниже мольное соотношение Ф : К. Имеющийся в реакционной смеси свободный формальдегид связывается при этом с образованием монометилолкарбамида, что проявляется в спектре появлением полосы поглощения 1360  $\text{см}^{-1}$  (рис. I).

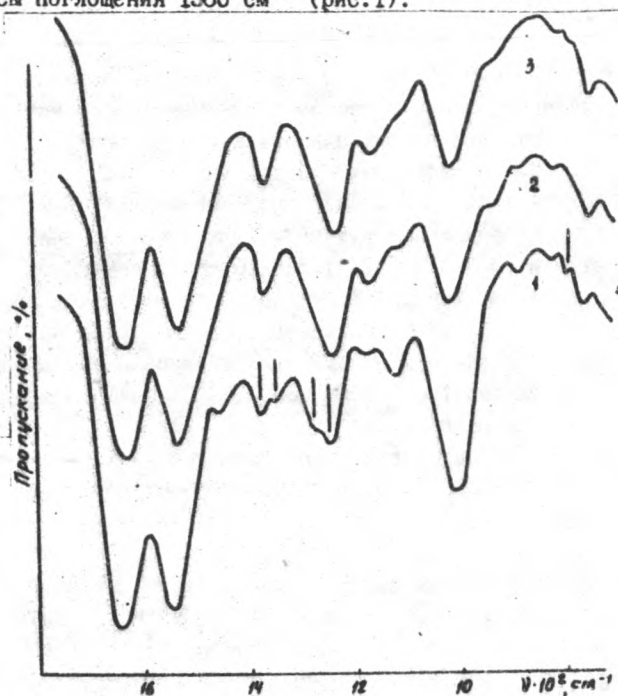


Рис. I. ИК-спектры исходной (I) и отвержденной в течение 5 мин при температуре 100°C в присутствии хлорида аммония (2) и ОХА (3) карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-0.

По существующим представлениям при отверждении КФО происходят реакции с участием метилольных групп. Уменьшение их количества проявляется в спектре исчезновением полосы поглощения 1360  $\text{см}^{-1}$  и снижением интенсивности полосы поглощения

$1020\text{ см}^{-1}$ . Полностью эта полоса не исчезает, так как метилольные группы олигомера в небольшом количестве могут присутствовать и в полимере, находясь в равновесии со свободным и адсорбированным формальдегидом. Кроме того, в поглощение полосы  $1020\text{ см}^{-1}$  вносят вклад деформационные колебания C-O в карбамидном фрагменте, и поэтому в этой области в спектрах отвержденных смол наблюдается поглощение средней интенсивности.

При отверждении количество метилольных групп (рис.2) в образцах резко уменьшается уже в первые 30 с, что свидетельствует о проходящих реакциях с их участием.

Однако с течением времени реакции от 0,5 до 5 мин наблюдается не только уменьшение их количества, но и временный рост при всех температурах и применяемых отвердителях. Наблюдаемое явление согласуется с данными работы [3] об одновременном протекании реакций отверждения и гидролиза, связанных с уменьшением и увеличением числа метилольных групп. Судя по характеру кривых, процесс отверждения в условиях эксперимента не заканчивается.

Как видно из рис.2, конверсия метилольных групп растет с увеличением температуры, отвердитель ОХА по сравнению с хлоридом аммония ускоряет этот процесс при более низких температурах (100 и 130°C). Аналогичные результаты получены при отверждении олигомеров всех марок.

По полученным спектральным данным рассчитаны степень отверждения (конверсия метилольных групп) и разветвленность (количество третичного азота в цепи) (табл.1). Мольное соотношение исходных компонентов при синтезе и связанное с ним количество метилольных групп в исходном олигомере оказывают влияние на степень отверждения. При всех температурах реакции максимальная степень отверждения достигается для образцов смолы марки КФ-Ж. Чем меньше формальдегида участвует в реакции синтеза олигомера, тем ниже при отверждении конверсия метилольных групп. В одинаковых условиях реакции отвердитель ОХА действует эффективнее хлорида аммония. Более полное участие метилольных групп при отверждении в присутствии ОХА подтверждают данные табл.2 по эмиссии формальдегида из карбамидоформальдегидных полимеров (КФП) и ДСтП на их основе. В КФП, полученных в присутствии ОХА, по - видимому, содержится меньше групп (ме-

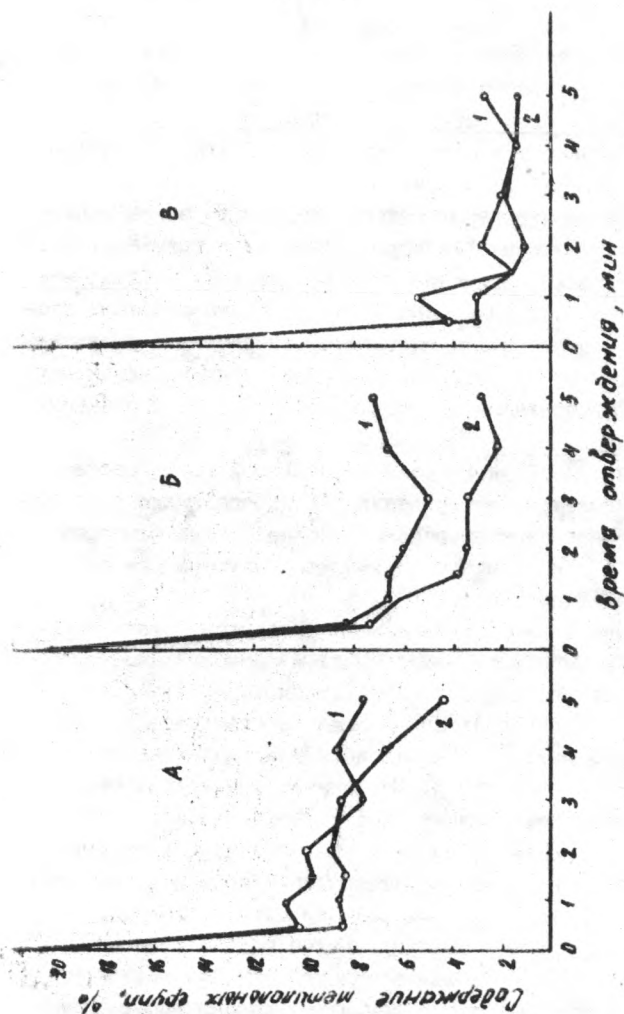


Рис.2. Содержание метильных групп при отверждении смолы марки КТ-Ж при температурах 100 (А), 130 (Б), 160 (В)°С в присутствии хлорида аммония (1) и ОХА (2)

Таблица I

Характеристика отверженных карбаминоформальдегидных смол

Марка смолы	Содержание метилольных групп в исходном олигомере, %	Отвердитель	Содержание метилольных групп, %	Степень отверждения, %	Разветвленность, %	Содержание метилольных групп, %	Степень отверждения, %	Разветвленность, %	Содержание метилольных групп, %	Степень отверждения, %	Разветвленность, %	
при температуре отверждения, °С												
				100	130				160			
КА-Ж	20,5	хлорид аммония	7,6	63	24	7,2	65	22	2,8	86	41	
КА-О	15,4		10,0	35	18,5	10,0	35	15	7,8	49,5	23	
КА-МТ-15	13,6		-		17	10,4	23,5	13	10,0	26,5	14	
КА-Ж	20,5	О X A	4,4	78,5	24	2,8	86	27	1,4	93	32	
КА-О	15,4		8,4	45,5	15	8,6	44	13	7,2	53	16	
КА-МТ-15	13,6		12,2	10,3	11	9,6	29,5	10	8,0	41	15	

тилольных, метиленаэфирных), способных выделить свободный формальдегид.

Таблица 2

Выделение формальдегида из карбамидоформальдегидного полимера и ДСтП

Связующее		Количество формальдегида, определенное методом $W/KI$ , выделившееся	
Смола	Отвердитель	из КФП <sup>*</sup> , мг/г	из ДСтП, мг/100 г
КФП	$NH_4Cl$	0,62	38,9
	ОХА	0,51	28,9
КФ-МТ	$NH_4Cl$	0,31	35,2
	ОХА	0,25	26,9
КФ-МТ-15	$NH_4Cl$	0,17	14,8
	ОХА	0,12	13,1

\* КФП получен при  $160^{\circ}C$ , количество формальдегида определено по реакции с ацетилацетоном.

Процесс отверждения сопровождается ростом степени разветвленности молекул, который определяли по изменению количества третичного атома азота в цепи. Как видно из данных табл. I, разветвленность, как и степень отверждения, падает с уменьшением мольного соотношения  $\Phi : K$ . Полимеры, полученные в присутствии отвердителя ОХА, как правило, имеют меньшую степень разветвленности. Учитывая, что при этом достигается более высокая конверсия метилольных групп, можно утверждать, что в процессе отверждения происходят реакции, приводящие к удлинению полимерной цепи, а не только к образованию пространственной структуры. Это объясняет тот факт, что гидрофобные свойства (водопоглощение и разбухание) полимеров, полученных в присутствии ОХА, или не увеличивается, или увеличивается незначительно по сравнению с гидрофобными свойствами полимеров, полученных в присутствии хлорида аммония, что можно было ожидать в случае образования более густой пространственной сетки.



# Электронный архив УГЛТУ

## Библиографический список

1. Молоткова Н.Н. Функциональный состав олигомеров и его влияние на химическую структуру отвержденных мочевиноформальдегидных смол: Автореф. дис. ... канд.хим.наук.М., 1988.

2. Исследование структуры карбамидоформальдегидных олигомеров и полимеров методом ИК-спектроскопии/ Коршунова Н.И., Трубоченинова Е.А., Пшеницина В.П., Молоткова Н.Н.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб., Свердловск, 1991. С. 46-51.

3. Пшеницина В.П., Молоткова Н.Н., Шабаташ А.Н. О колебании концентрации метилольных групп при отверждении мочевиноформальдегидных олигомеров// Высокомолек. соед. 1986. Т.28 (В), №6. С. 403-405.

Материал поступил в  
редколлегия 23.01.91.

УДК 674.815

Л.В.Майбурова, В.В.Глухих,  
В.М.Балакин  
(Уральский лесотехнический институт),  
В.В.Зверев  
(ГНИИ химии и технологии элементосодержащих органических соединений)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА ДСТП

С целью поиска эффективных средств для комплексного улучшения свойств древесностружечных плит (ДСТП) оценено влияние добавок кремнийорганических соединений (КОС).

Для исследований были выбраны производимые отечественной промышленностью КОС: ГКЖ-10; КЖ-136-41; этилсиликат-40; а также АК; КЭ; ГС, находящиеся в стадии разработки.

В настоящее время промышленность выпускает незначительное количество древесностружечных плит (ДСТП) строительного назначения с применением карбамидоформальдегидных связующих.

Расширению производства и применения плит мешает их низкая водостойкость, невысокие прочностные характеристики, высокая токсичность. Используя специальные средства и методы, можно повысить качество выпускаемой продукции.

Однако многие из известных способов в основном направлены либо на решение одной задачи, либо связаны с использованием довольно дефицитных пока продуктов.

С целью поиска эффективных средств для улучшения свойств ДСП оценено влияние добавок кремнийорганических соединений (КОС). КОС благодаря своим уникальным свойствам хорошо зарекомендовали себя во многих отраслях народного хозяйства. Они известны как гидрофобизаторы целлюлозосодержащих материалов [1], самостоятельные связующие [2].

Согласно литературным данным и теоретическим предпосылкам для исследований были выбраны производимые отечественной промышленностью кремнийорганические жидкости ПКЖ-10, КЖ-136-41, этилсиликат-40, а также кремнийорганические жидкости АК; КЭ; ГС, находящиеся в стадии разработки.

Все эти вещества имеют функциональные группы, способные образовывать прочные химические связи с функциональными группами компонентов древесины и карбаминоформальдегидных связующих [1,2].

В исследованиях варьировали содержание модификатора в плите и способ его введения.

Обработке модификаторами подвергалась сухая, влажная стружка, стружечный ковер, готовое связующее.

Для модификации стружки применяли 2%-е водные растворы (или эмульсии) КОС, количество которого изменялось от 0,01 до 1,4% от массы абс.сухой стружки. При модификации связующего использовали растворы (или эмульсии) более высоких концентраций (от 20 до 50%), а количество модификатора варьировали от 1 до 10% от массы абс.сухой смолы.

Древесностружечные плиты получали по традиционной технологии на лабораторном оборудовании [3]. Для каждого случая модификации проводили по два параллельных опыта. Содержание карбаминоформальдегидной смолы в плитах составляло 10...13% от массы абс.сухой стружки. В качестве отвердителя использовался 20%-й раствор хлористого аммония. Физико-механические

свойства плит определялись по ГОСТ 10632-88, а эмиссия свободного формальдегида – методом WKI при температуре 60°C и выдержке 4 ч.

В ходе исследований установлено, что модификация стружки кремнийорганическими соединениями не вызывает улучшения свойств древесностружечных плит.

Результаты испытаний ДСтП на модифицированном связующем приведены в табл. I.

Таблица I

Свойства древесностружечных плит при введении КОС  
в связующее

Модифи- катор*	Содержа- ние моди- фикатора, мас. %	Разбуха- ние, %	Водопог- лощение, %	Предел проч- ности при изгибе, МПа	Эмиссия форм- альдегида, мг/100 г плиты
АК	0	23	48	19	43
	2	21	50	18	50
ГС	0	23	48	19	43
	4	24	61	16	45
КЭ	0	23	48	19	43
	5	25	66	17	35
КЖ	0	20	65	18	31
	1	16	65	20	26
	5	13	52	17	25
	10	17	66	18	24
Этилси- ликат- 40	0	24	68	21	45
	1	24	69	20	21
	5	23	58	25	15
	10	19	55	20	26

Анализируя данные табл. I с помощью методов дисперсионного анализа, делаем вывод, что применение карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной кремнийорганическими жидкостями АК, ГС, КЭ, КЖ-136-4Г, не способствует улучшению свойств

древесностружечных плит.

У плит, полученных на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной этилсиликатом-40, наблюдали снижение эмиссии свободного формальдегида на 65%.

Из всех исследованных модификаторов для нас наибольший интерес стал представлять этилсиликат-40. Если ранее этилсиликат-40 мы применяли в виде водных эмульсий, то в дальнейших работах с целью повышения содержания кремния в связующем он использовался в виде водных растворов различной степени гидролиза.

Результаты испытаний древесностружечных плит, представленные в табл.2, показали, что применение гидролизированных растворов этилсилката-40 снижает разбухание, повышает прочность на изгиб, уменьшает эмиссию формальдегида из ДСтП.

Таблица 2

Свойства древесностружечных плит при введении гидролизированных растворов этилсилката-40 в связующее

Содержание $SiO_2$ в гидролизованном этилсилкате-40, мас. %	Количество модификатора, % от массы абс. сухой смолы	Разбухание, %	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Эмиссия формальдегида, мг/100 г плиты
-	0	20	61	18	58
50	5	10	50	21	42
65	5	11	36	24	48

Таким образом, в работе оценено влияние кремнийорганических соединений: ГКЖ-10, АК, ГС, КЭ, КЖ-136-41 и этилсилката-40 на свойства древесностружечных плит. Выявлено, что наибольший интерес для улучшения свойств ДСтП представляет этилсилкат-40 и его производные.

## Библиографический список

1. Соболевский М.В., Скороходов И.И., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985. 164 с.
2. Бажант В., Хваловский В., Ратоуски И. Силиконы. М.: Химия, 1960. 710 с.
3. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесностружечных плит. М.: Лесн.пром-сть, 1987. 319 с.

Материал поступил в  
редколлегию 23.01.91.

УДК 676.034:674.817

Т.Д.Балакина, О.А.Полугарова,  
Г.Г.Кочергина  
(Уральский лесотехнический  
институт)

### ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОБАВОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ИЗ ЛИГНОСУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

Приведены результаты изучения взаимодействия лигносульфонатов с катионным полиэлектролитом ВПК-402. Показано, что наиболее эффективно лигносульфонаты связываются в малорастворимый полиэлектролитный комплекс с помощью полимера, содержащего атомы четвертичного азота. Полученные полиэлектролитные комплексы рекомендовано использовать в качестве добавки к связующему при прессовании древесностружечных плит.

Лигносульфонаты (ЛС), являясь анионоактивными полимерами, могут взаимодействовать с катионными водорастворимыми полиэлектролитами с образованием полиэлектролитных комплексов [1,2]. Целесообразность исследования взаимодействия лигносульфонатов с катионными полимерами и свойств образующихся полиэлектролитных комплексов связана с возможностью практического использования соединений лигносульфонатов с азотсодержащими полиэлектро-

литами в народном хозяйстве [3,4].

В данной статье приведены результаты исследований взаимодействия лигносульфонатов с катионным полиэлектролитом.

В качестве объектов исследования использованы модельные растворы концентрата сульфитно-дрожжевой бражки Соликамского ЦБК и промышленный катионный полиэлектролит -полидиметил -  $N,N$ -диаллиламмоний хлорид (ВПК-402).

Из раствора образца сульфитно-дрожжевой бражки были получены шесть фракций лигносульфонатов методом дробного осаждения 1,4-диоксаном. Содержание диоксана в процессе фракционирования составляло 30, 40, 50, 60, 70% от общего объема смеси.

По стандартным методикам был проведен элементный анализ полученных фракций. Данные элементного анализа приведены в табл. I.

Таблица I

Элементный состав, %, фракции лигносульфонатов

Образец ЛС- Na	C	H	O	S	N
Нефракционированный	43,26	4,75	45,17	6,82	1
ЛС-30	46,98	5,27	42,12	5,63	-
ЛС-40	45,00	5,02	43,66	6,32	-
ЛС-50	44,80	5,06	43,79	6,35	-
ЛС-60	44,21	5,09	44,18	6,52	-
ЛС-70	43,45	5,07	44,95	6,53	-
ВПК-402	37,35	7,38	-	-	5,96

Фракции ЛС-30, ЛС-40 были получены с более высоким выходом ЛС (соответственно 21,07 и 17,49%). При содержании диоксана в системе 50, 60, 70% были получены фракции с относительно низким выходом (соответственно 5,28; 2,84; 2,05%).

Для исследования молекулярно-массового распределения фракций лигносульфонатов использовали метод гель-фильтрации на сефадексе  $\theta$  -75 [5].

Расчет молекулярной массы проводили по программе на ЭВМ ЕС-1022 с использованием уравнения

$$M = \left( \frac{1,083 - K_d}{0,0024102} \right)^{1/3} \cdot 2$$

где  $K_d$  – коэффициент распределения гель-фильтрации.

Расчетные значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс и степени полидисперсности фракций лигносульфонатов приведены в табл.2.

Таблица 2

Молекулярные массы и степень полидисперсности фракций  
лигносульфонатов

Образец ЛС- №	Среднемассовая $M_z$	Среднечисловая $M_w$	$M_z/M_w$
Нефракционированный	117900	44000	2,68
ЛС-30	130000	66100	2,00
ЛС-40	101000	36400	2,8
ЛС-50	88100	24300	3,6
ЛС-60	26200	10600	2,5
ЛС-70	14600	7900	1,8

Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения образцов ЛС-30 и ЛС-70 представлены на рис.1. Дифференциальные кривые высокомолекулярной и низкомолекулярной фракций различаются формой кривых и высотой пика. Для ЛС-30 характерна более широкая кривая с высоким пиком по сравнению с ЛС-70.

Фракции лигносульфонатов ЛС-30, ЛС-40, ЛС-50, ЛС-60, ЛС-70 были использованы для исследования влияния молекулярной массы лигносульфонатов на эффективность их извлечения из водных растворов катионным полиэлектролитом – поли (4 диметил- $N,N$ -диаллиламмоний) хлоридом (ВПК-402) в виде полиэлектролитных комплексов. Исходная концентрация фракции лигносульфонатов в исследуемых растворах – 2 г/л, ВПК-402 – 10 г/л.

Образующийся при взаимодействии лигносульфонатов с катионным полимером комплекс отделяли методом отстаивания. Эффективность осаждения определяли по степени извлечения лигносульфонатов  $\alpha$  и относительной высоте осадка  $h$ . Результаты исследования зависимости степени извлечения и относительной высоты осадка от концентрации ВПК-402 для фракции лигносульфонатов приведены на рис.2,3.

Для низкомолекулярных фракций лигносульфонатов ЛС-70 и

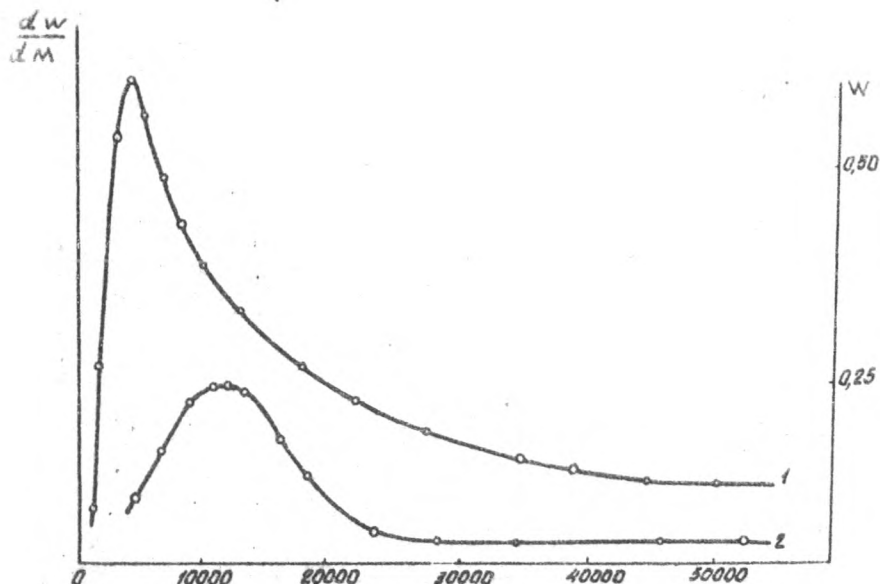


Рис.1. Дифференциальные кривые молекулярно-массового распределения фракций лигносульфонатов: 1 - ЛС-30; 2-ЛС-70

ЛС-60 максимальная степень извлечения составляет 67 и 83% (рис.2). С ростом молекулярной массы лигносульфонатов происходит увеличение степени извлечения до 91% при оптимальном расходе катионного полимера 800 мг/л. Увеличение молекулярной массы в ряду фракций ЛС-50, ЛС-40, ЛС-30 не приводит к улучшению извлечения лигносульфонатов из модельных растворов.

Однако с ростом молекулярной массы фракций лигносульфонатов возрастает относительная высота образующегося осадка полиэлектролитного комплекса. При расходе катионного полимера 800 мг/л для фракций ЛС-70, ЛС-60, ЛС-50, ЛС-40, ЛС-30 относительная высота осадка полиэлектролитного комплекса составляет соответственно 1,1; 4,2; 8,4; 25,0; 48,9% (рис.3).

Эффективность извлечения лигносульфонатов из модельных растворов может быть объяснена соотношением amino- и сульфогрупп взаимодействующих полимеров. Данные табл.3, рассчитанные на основе результатов элементного анализа, показывают, что наиболее полное извлечение каждой фракции лигносульфонатов может быть достигнуто при соотношении аминокрупы катионного



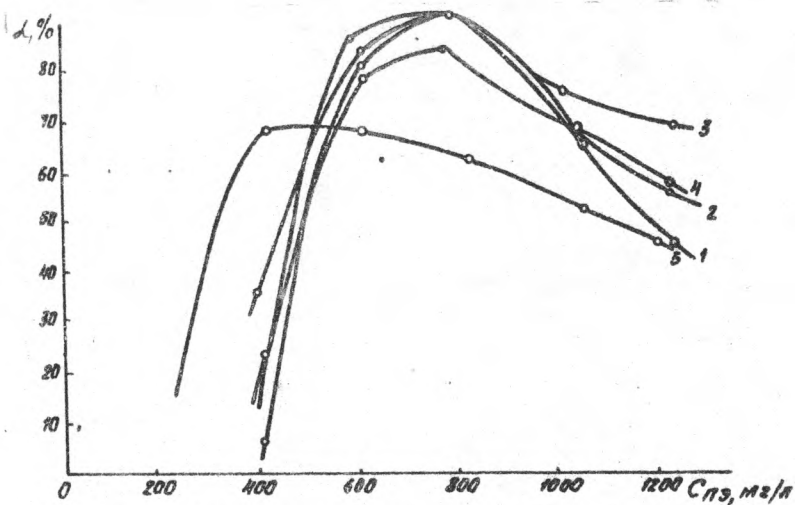


Рис.2. Влияние концентрации ВПК-402 на степень извлечения лигносульфонатов. Фракции лигносульфонатов: I - ЛС-30; 2 - ЛС-40; 3 - ЛС-50; 4 - ЛС-60; 5 - ЛС-70

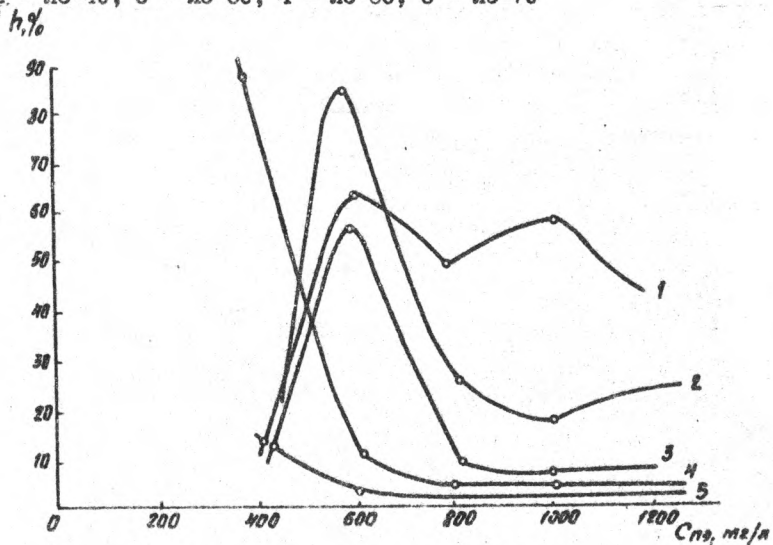


Рис.3. Влияние концентрации ВПК-402 на относительную высоту осадка ПЭК. Фракции лигносульфонатов: I - ЛС-30; 2 - ЛС-40; 3 - ЛС-50; 4 - ЛС-60; 5 - ЛС-70

полиэлектролита и сульфогрупп лигносульфоната, близком к стехиометрическому. При низких концентрациях ВПК-402 (соотношение  $N/S = 0,42...0,47$ ) не происходит полного связывания сульфогрупп, поэтому степень извлечения невелика. Рост степени извлечения лигносульфонатов с повышением концентрации катионного полимера объясняется увеличением числа сульфогрупп, связанных в малорастворимый полиэлектролитный комплекс. Следует отметить, что при соотношении amino- и сульфогрупп больше единицы наблюдается снижение степени извлечения лигносульфонатов, что может быть объяснено образованием положительного заряда на поверхности частиц за счет адсорбции избытка катионного полиэлектролита. При этом наряду с уплотняющимся осадком образуется полиэлектролитный комплекс в виде мелкодисперсных частиц, которые не отделяются от раствора даже при длительном отстаивании.

Специально проведенные исследования взаимодействия лигносульфонатов с катионными полиэлектролитами методом потенциометрического титрования подтвердили предположение об образовании полиэлектролитных комплексов. Было установлено, что кривые потенциометрического титрования эквимоларных смесей фракций лигносульфонатов и катионных полимеров, содержащих вторичные, третичные атомы азота, лежат выше кривой титрования катионного полимера. Выделение щелочи в процессе взаимодействия лигносульфонатов и катионного полиэлектролита указывает на образование солевых связей между сульфо- и аминогруппами полимеров. Исходя из полученных данных, необходимо отметить, что наиболее эффективно лигносульфонаты связываются в малорастворимый полиэлектролитный комплекс с помощью полимера, имеющего четвертичный атом азота.

Ранее [4] было показано, что полученный при извлечении лигносульфонатов из сточных вод полиэлектролитный комплекс в виде осадка может быть использован для замещения части карбамидоформальдегидной смолы в связующем при прессовании древесностружечных плит. При этом физико-механические свойства древесностружечных плит не ухудшаются.

Таблица 3

Зависимость соотношения amino- и сульфогрупп полимеров и показателей эффективности извлечения лигносульфонатов от концентрации ВПК-402

Кон- цен- тра- ция ВПК- 402, мг/л	ЛС-30			ЛС-40			ЛС-50			ЛС-60			ЛС-70		
	N/S	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	N/S	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	N/S	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	N/S	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	N/S	$\alpha, \%$	$\beta, \%$
400	0,48	18,1	8,4	0,43	6,25	10,4	0,43	32,5	4,2	0,42	21,9	95,8	0,41	67,1	15,5
600	0,73	89,2	63,2	0,64	80,3	85,3	0,64	82,9	58,3	0,63	78,4	10,2	0,62	79,6	3,2
800	0,96	90,9	49,9	0,96	91,0	25,0	0,85	91,5	8,4	0,83	83,1	4,2	0,83	61,7	1,1
1000	1,21	68,8	57,3	1,07	68,8	15,6	1,07	75,6	6,1	1,04	68,1	3,2	1,04	52,5	1,03
1200	1,46	43,8	40,4	1,29	55,0	23,4	1,28	70,4	6,2	1,25	61,9	2,1	1,25	47,5	0,99

# Электронный архив УГЛТУ

## Библиографический список

1. Полиэлектrolитные комплексы на основе лигносульфонатов и их поведение в водно-солевых средах/ Шульга Г.М., Зезин А.Б., Калужная Р.И. и др.// Химия древесины. 1981. №2. С. 63-67.
2. Химические превращения в полиэлектролитных комплексах на основе лигносульфонатов/ Шульга Г.М., Можейко Л.И., Рекнер Л.Ф. и др.// Химия древесины. 1982. №1. С. 87-93.
3. Использование поликомплекса на основе технических лигносульфонатов для улучшения почв/ Шульга Г.М., Можейко Л.И., Рекнер В.Ф. и др.// Известия АН Латв. ССР. 1980. №5. С. 126-130.
4. Извлечение лигносульфонатов из сточных вод в виде полиэлектролитных комплексов и их использование в производстве плит/ Балакина Т.Д., Полугарова О.А., Буриндин В.Г., Масенко Г.М.// Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1990. С. 92-97.
5. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-хроматографии. Л., 1978. 74 с.

Материал поступил в  
редколлегия 06.02.91.

УДК 630.865.1

В.Н.Антакова, Н.П.Карташов,  
Ю.Б.Левинский  
(Уральский лесотехнический институт)

### ПОЛУЧЕНИЕ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ЦБЛ

Предложен способ утилизации отходов ЦБЛ. Исследована возможность получения плитных материалов без добавления связующих веществ из отходов, состоящих из еловой коры - 60%, опилок - 30% и скоп-частиц - 10%, остающихся после выработки целлюлозы.

Найдены оптимальные режимы изготовления пластиков из этих отходов.

На целлюлозно-бумажных предприятиях скапливается большое

количество коры, утилизация которой имеет большое экономическое и экологическое значение.

В коре большинства древесных пород содержатся те же вещества, что и в самой древесине, но количественные соотношения компонентов несколько иные. По анатомическим признакам и химическому составу наиболее близка к древесине лубяная часть коры [1].

Наиболее существенное отличие коры от древесины заключается в высоком содержании в корке и лубе экстрактивных веществ и особенно водозэкстрактивных.

Анализ литературных данных по химическому составу коры дает возможность предполагать использование ее для повышения пластичности древесных частиц и в качестве гидрофобизирующего компонента в сырье для изготовления пластиков [1,2].

В лаборатории УЛТИ исследованы возможности изготовления плитных материалов без добавления связующих веществ из отходов целлюлозно-бумажного производства, доставленных с Соликамского ЦБК. Отходы состояли из еловой коры, взятой после влажной барабанной окорки балансов, еловых опилок – от лесопильного производства и скоп-частиц – после выработки целлюлозы из отработанных вод.

Так как в ЦБК используется сплавная еловая древесина, то из нее вымывается часть водозэкстрактивных веществ, которые оказывают существенное влияние на условия изготовления и свойства пластиков.

Доставленные с предприятия отходы имели высокую влажность – 70...80%. Они подсушивались до влажности 8...10% в сушилке камерного типа. Кора, опилки отдельно измельчались на дробилке КДУ до размеров частиц, проходящих в основном через сито 3/0 мм.

Определялся фракционный состав сырья, так как он играет важную роль при разработке режимов прессования и оказывает влияние на свойства пластиков; чем больше мелких частиц в составе сырья, тем лучше свойства получаемых пластиков [3]. Фракционный состав приведен в табл. I.

Для изготовления плитных материалов приготавлилась смесь, состоящая из 60% коры, 30% опилок и 10% скопа. Во всех опытах использовался этот пресс-материал.

Таблица I

Фракционный состав сырья

Размер ячеек сита, мм	Исходное сырье, %			
	кора	опилки	скоп	смесь
>5	0	5,0	54,5	4,8
5/3	8,3	20,0	9,2	9,6
3/1	50,0	60,0	27,2	53,9
1/0,5	25,0	10,0	5,5	22,1
0,5/0,25	16,7	5,0	3,6	9,6

Для изыскания оптимальных параметров изготовления пластиков применялся метод многофакторного математического планирования эксперимента. Использовался дробный факторный эксперимент  $2^{3-1}$ .

Варьировались три фактора:

- $\tilde{x}_1$  - температура горячего прессования, °C ( $t^0$ );
- $\tilde{x}_2$  - влажность исходного сырья, % (W);
- $\tilde{x}_3$  - продолжительность горячего прессования, мин/мм ( $T$ ).

Давление прессования - 8 МПа.

За параметры оптимизации были приняты:

- $Y_1$  - предел прочности при статическом изгибе, МПа;
- $Y_2$  - разбухание по толщине за 24 ч, %;
- $Y_3$  - водопоглощение за 24 ч, %;
- $Y_4$  - плотность, кг/м<sup>3</sup>;
- $Y_5$  - влажность плит в момент испытания, %.

Для выбора уровней варьирования была проведена серия предварительных опытов. Данные представлены в табл.2.

На основании результатов предварительных опытов были выбраны уровни и интервалы варьирования факторов. Уровни варьирования, матрица планирования и результаты экспериментов приведены в табл.3,4.

После обработки полученных экспериментальных данных составлены уравнения регрессии:

$$\begin{aligned}\hat{Y}_1 &= 23,35 - 13x_1 - 5,8x_2 - 13,4x_3; \\ \hat{Y}_2 &= 13,82 - 7,08x_1 - 2,92x_2 + 1,67x_3.\end{aligned}$$

Таблица 2

Режим изготовления и физико-механические свойства плит

Режимы изготовления			Предел прочности при статическом изгибе, МПа	Разбухание за 24 ч, %	Водопоглощение за 24 ч, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Влажность плит, %
$t, ^\circ\text{C}$	$w, \%$	$\tau, \text{мин/мм}$					
I70	9,5	I,0	33,2	I7, I	I6,6	I320	6,9
I80	9,3	I,0	27,4	8,4	I4,7	I240	8,7
I75	II,2	I,0	30,8	I2,8	I4,7	I260	IO,7
I75	I3,2	I,0	29,6	7, I	8,6	I260	IO,5
I75	IO,9	I,2	27, I	7, I	7,6	I330	8,9

Таблица 3

Уровни варьирования факторов

Уровни	$\tilde{x}_1$	$\tilde{x}_2$	$\tilde{x}_3$
Основной уровень (о)	I75	IO	I,2
Единицы варьирования	IO	2	0,2
Верхний уровень (+I)	I85	I2	I,4
Нижний уровень (-I)	I65	8	I,0

Таблица 4

Матрица планирования и результаты экспериментов

Номер опыта	Факторы						Отклики				
	$x_1$	$x_1$	$x_2$	$x_2$	$x_3$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$	$y_5$
I	+	I85	+	I2	+	I,4	I5,3	5,5	6,8	I240	9,5
2	-	I65	+	I2	-	I,0	28,5	I6,3	I5,4	I260	9,2
3	+	I85	-	8	-	I,0	24,9	8,0	8,5	I230	7,0
4	-	I65	-	8	+	I,4	24,7	25,5	27,9	I240	7, I
5	0	I75	0	IO	0	I,2	27,8	8,7	7,6	I260	8,3

На основании анализа полученных уравнений регрессии выбраны оптимальные параметры изготовления пластиков и проведены реализованные опыты.

Рекомендован следующий оптимальный режим изготовления пластиков без добавления связующих веществ:

- давление прессования - 8,0 МПа;
- температура горячего прессования - 175°C;
- влажность исходного сырья - 10...11%;
- продолжительность горячего прессования - 1,2 мин/мм.

При этом пластики должны обладать следующими свойствами:

- плотность - 1250...1300 кг/м<sup>3</sup>;
- предел прочности при статическом изгибе - не менее 2.5 МПа;
- разбухание и водопоглощение за 24 ч - не более 10%.

В результате исследований установлено, что 60% коры может быть использовано в пресс-материале для получения плитных материалов. Показана возможность получения плитного материала из отходов ЦП (кора, скоп) без добавления связующих веществ.

Этот способ позволяет утилизировать отходы ЦП и способствует охране окружающей среды.

## Библиографический список

1. Шарков В.И., Куйбина И.И., Соловьева Ю.П. Количественный химический анализ растительного сырья. М.: Лесн.пром-сть, 1968.
2. Браунинг В.Л. Химия древесины. М.: Лесн.пром-сть, 1967.
3. Плитные материалы и изделия из древесины./ Под ред. проф. В.Н.Петри. М.: Лесн.пром-сть, 1976.

Материал поступил в  
редколлегия 29.01.91.



УДК 674.817-41:66.01.

А.А.Багаев, В.П.Ефимов  
(Ленинградская лесотехническая  
академия)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ФИЛЬТРАЦИИ СЛОЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

Исследована зависимость удерживаемости воды слоем древесноволокнистой массы от концентрации исходной суспензии. Приведена количественная оценка данной зависимости.

Высокое водопотребление мокрого способа производства древесноволокнистых плит общеизвестно. Одним из направлений снижения количества потребляемой воды является использование на стадиях отлива и формирования ковра более высокой концентрации древесноволокнистой массы (ДВМ). Однако концентрация ДВМ выше 2% создает затруднения при обезвоживании и сложности при получении равномерного по структуре древесноволокнистого ковра.

Данная работа посвящена изучению процесса обезвоживания древесноволокнистого ковра, полученного при отливе, из массы концентрацией от 1,5 до 6,0%.

Объектом исследования является древесноволокнистая масса ГМО "Невская Дубровка" со степенью помола 16<sup>0</sup>ШР.

Динамика сухости древесноволокнистого ковра, полученного из ДВМ различной концентрации, для свободного истечения воды и для вакуумирования ( $P = 100$  мм рт.ст.) приведена на рис.1.

Приведенные зависимости свидетельствуют о значительном влиянии концентрации ДВМ, используемой для получения ковра, на фильтрационные свойства ковров. Следует отметить, что достижение сухости ковра около 9% после регистровой и сосунной частей отливной машины возможно только при использовании ДВМ с исходной концентрацией до 3%. Это объясняется значительной неоднородностью ковра, получаемого из более концентрированной массы, наличием в нем крупных пучков волокон — из-за ограниченной возможности перемещения отдельных волокон, связанной с недостатком жидкой фазы. Наличие пустот в рыхлом ковре также затрудняет процесс отдачи воды, особенно при вакуумировании. Причем с увеличением концентрации ДВМ влияние пере-

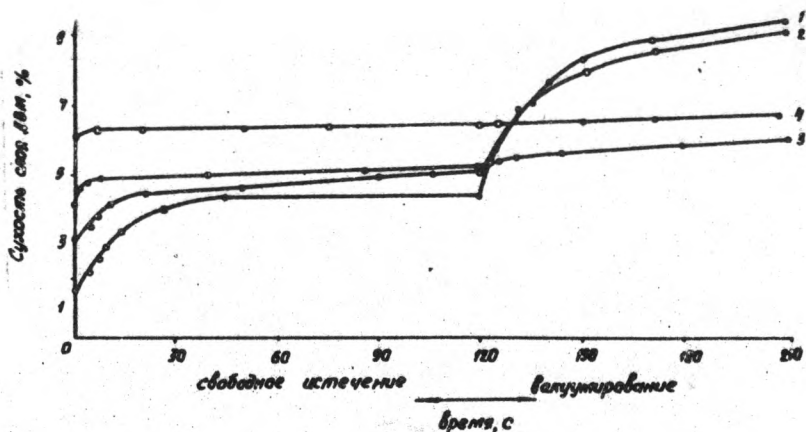


Рис. I. Динамика сухости древесноволокнистого ковра при концентрации исходной ДВМ, %: 1 - 1,5; 2 - 3,0; 3 - 4,5; 4 - 6,0

численных факторов возрастает.

Сложность реальных процессов обезвоживания заключается в том, что они происходят при переменной разности давлений, с изменяющейся скоростью обезвоживания и одновременно с ростом слоя осадка на сетке.

При формировании древесноволокнистого ковра большое значение имеют процессы фильтрования жидкости через слой волокна. Скорость фильтрации (обезвоживания) в данный момент временно зависит от многих факторов: от разности давлений над и под фильтрующей перегородкой, от толщины слоя осадка и его структуры, от вязкости фильтрата. Взаимосвязь этих факторов описывается уравнением Дарси [1]:

$$\frac{\Delta V}{\Delta \tau} = \frac{\Delta P}{\mu(z_0 I_0 V + R_n)},$$

где

$\frac{\Delta V}{\Delta \tau}$  - мгновенная скорость фильтрации, м/с;

$\Delta P$  - разность давлений, Па;

$\mu$  - вязкость фильтрата, Па.с;

$z_0$  - удельное сопротивление осадка, м<sup>2</sup>;

$I_0$  - отношение объемов осадка и фильтрата, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>;

$R_n$  - сопротивление фильтрующей перегородки, м<sup>-1</sup>;

$V$  - объем фильтрата, проходящего через единицу поверхности фильтрования, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>.

Исходя из уравнения Дарси, для увеличения скорости обезвоживания мы можем варьировать только вязкость жидкой фазы. Все остальные параметры заранее определены. Перепад давлений равен гидростатическому напору столба жидкости. Удельное сопротивление осадка и его структура являются следствием предстоящих операций.

Некоторые из входящих в уравнение Дарси факторов трудно поддаются точному учету. Поэтому для технологических расчетов используют интегральное уравнение фильтрации, полученное из уравнения Дарси интегрированием:

$$V^2 + 2VC = K\tau, \text{ где } C = \frac{R\eta}{2\sigma x_0}, K = \frac{2\Delta P}{\mu\sigma x_0}.$$

Константа фильтрации  $C$  характеризует сопротивление фильтрующей перегородки. По физическому смыслу она выражает объем фильтра соответствующего слоя осадка, сопротивление которого равно сопротивлению фильтрующей перегородки. Константа  $K$  характеризует свойства фильтрата и осадка [2].

На кафедре древесных пластиков и плит ЛТА им.С.М.Кирова проведены исследования зависимости констант фильтрации от концентрации древесноволокнистой массы, для стадии свободного истечения воды. Мы ограничились изучением этой стадии обезвоживания потому, что на этой стадии удаляется основное количество жидкой фазы, здесь, в основном, образуется ковер, а также отсутствует сжатие осадка, что может вносить значительные погрешности в расчеты. Нами сделано следующее допущение: перепад давления принят постоянным, приведенным к величине, соответствующей началу обезвоживания.

Расчет констант фильтрации проводили графическим путем [2]. Прямые построены по методу наименьших квадратов и рассчитаны на ЭВМ "Искра-1256". Прямые фильтрации для различной концентрации исходной ДВМ приведены на рис.2. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, определяет величину константы  $C$ . Константа  $K$  определяется из соотношения  $K = 2C/B$ , где  $B$  – величина отрезка, отсекаемого на оси ординат.

Расчетные значения констант фильтрации в зависимости от концентрации, используемой для формирования древесноволокнистой массы, приведены в таблице.

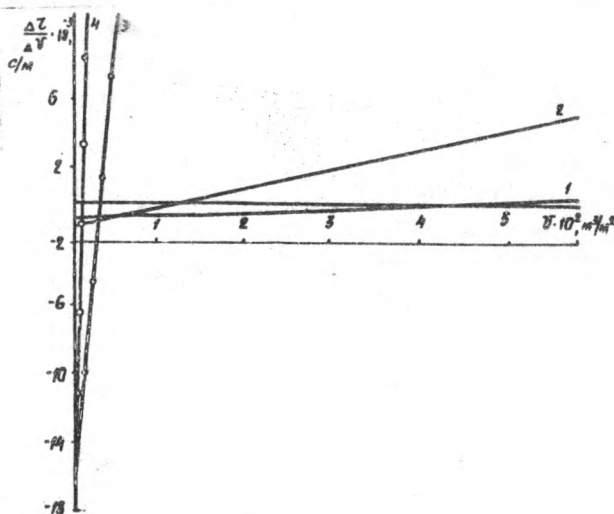


Рис.2. Определение констант фильтрации слоя древесноволокнистой массы графическим способом при концентрации исходной ДВМ, %: 1 - 1,5; 2 - 3,0; 3 - 4,5; 4 - 6,0

Зависимость констант фильтрации слоя ДВМ от концентрации суспензии

Концентрация ДВМ, %	Расчетные значения констант фильтрации	
	$C, \text{м}^3/\text{м}^2$	$K, \text{м}^2/\text{с}$
1,5	$0,52 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
3,0	$0,90 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
4,5	$0,26 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
6,0	$0,57 \cdot 10^{-3}$	$3,55 \cdot 10^{-8}$

Отмечено уменьшение значений констант  $C$  и  $K$  на 3 порядка при увеличении концентрации исходной ДВМ от 1,5 до 6%. Удерживаемость жидкой фазы слоем ДВМ за счет сил поверхностного натяжения и капиллярных сил возрастает приблизительно в 700 раз при увеличении концентрации в 4 раза. А при концентрации сус-

# Электронный архив УГЛТУ

пензии 7,5% свободное истечение воды практически отсутствует. Резкое возрастание тангенса угла прямой фильтрации, а следовательно, и замедление процесса водоотдачи приходится на диапазон концентрации от 3 до 4,5%.

Таким образом, проведенные исследования процесса фильтрации древесноволокнистой массы показывают, что увеличение концентрации ДВМ отрицательно сказывается на процессе водоотдачи. Повышение концентрации древесноволокнистой массы до 6% требует увеличения движущей силы процесса обезвоживания на 3 порядка при неизменных остальных условиях. Следовательно, использование высококонцентрированной ДВМ делает необходимым применение вакуума или механического обезвоживания уже на начальной стадии обезвоживания.

## Библиографический список

1. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1971. 440 с.
2. Храмов Ю.В. Исследование кинетики фильтрации через слой несжимаемого осадка и расчет промышленной фильтровальной установки: Метод. указ. к выполнению лаб. работ. Л.: ЛТА. 1974. 14 с.

Материал поступил в  
редколлегия 05.02.91.

УДК 674.815-41

В.М. Балакин, Т.С. Выдрина, М.В. Емцова, Н.Н. Кислицина, Н.Ф. Грушина  
(Уральский лесотехнический институт).

## ОГНЕЗАЩИТНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

Исследован состав кубового остатка ректификации капролактама и получены на его основе антипирены, содержащие карбоксильные и аминотетрафосфоновые группы. Изучен состав антипиренов и влияние их количества на горючесть и физико-механические свойства древесноволокнистых плит. Показана целесообразность использования антипиренов вследствие их эффективности и низкой стоимости.

Анализ ранее выполненных исследований свидетельствует о высокой огнезащитной способности азотфосфорсодержащих соединений, в частности полиэтиленполиаминполиизопропанолполиаминометилфосфонатов [1,2]. Однако сырьевые ресурсы для получения указанных антипиренов ограничены, и стоимость этих соединений достаточно высока ( $\approx 1350$  руб/т). В связи с этим поиск новых огнезащитных составов с высокой эффективностью и малой себестоимостью является актуальным.

В настоящей работе впервые изучена возможность получения и использования в качестве антипиренов карбоксилсодержащих аминокислотфосфонатов на основе кубовых остатков производства капролактама.

Кубовые остатки в виде 50%-й дисперсии в воде являются отходами производства и имеют низкую стоимость – 60 руб/т.

Предположение об эффективности данного типа соединений было основано на имеющихся сведениях о том, что выделяющийся при разложении карбоксилсодержащих веществ  $\text{CO}_2$  также оказывает огнезащитное действие на материалы [3].

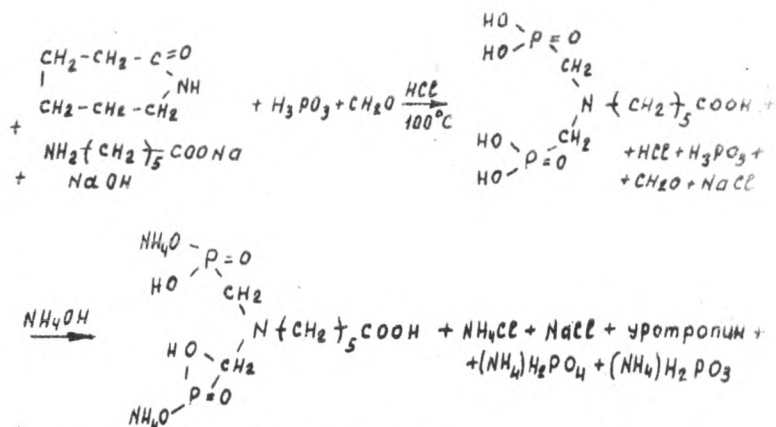
Предварительно нами были проведены исследования по определению состава кубового остатка (плава капролактама), образующегося при ректификации нейтрализованного капролактама на Дзержинском ПО "Капролактамы".

Методами экстракции, кислотно-основного, потенциометрического титрования, прокаливания и определения молекулярных масс соединений криоскопией выявлен состав плава капролактама:

		Содержание компонентов, %
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ - капролактамы .....		20...22
$\text{NaOH}$ .....		8...10
неорганические соли и окислы ....		0,3...1,1
$\text{Na}$ - соль аминокaproновой кислоты ..		68...72

Выделенные из плава  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ -капролактамы и  $\text{Na}$ -соль аминокaproновой кислоты были идентифицированы по ИК-спектрам и температурам плавления.

Огнезащитные составы были получены фосфорилированием плава капролактама соединениями трехвалентного фосфора и формальдегидом в солянокислой среде и последующей нейтрализацией продуктов фосфорилирования аммиаком до  $\text{pH} = 4...5$ . Протекающие при этом реакции могут быть представлены следующей схемой:



В качестве фосфорилирующего агента были использованы техническая фосфористая кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_3$  техн) производства ПО "Оргсинтез" (г.Казань), треххлористый фосфор ( $\text{PCl}_3$ ) производства ЧПО "Химпром" (г.Чебоксары), а также очищенная от примесей высших жирных кислот техническая  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . С использованием весового метода, методов argentометрического и потенциометрического титрования была предпринята попытка определить содержание компонентов в полученных огнезащитных составах. Результаты исследования приведены в таблице.

Характеристика огнезащитных составов на основе плава капролактама

Ан-ти-пи-рен	Фосфорилирующий агент	Сухой остаток, %	Аммониевая соль N-бис-аминометилен-фосфон-N-аминокапроновой кислоты, %	Хлорид Na и NH <sub>4</sub> , %	Фосфаты и фосфиты аммония, уротропин, %	Вода
А I	$\text{H}_3\text{PO}_3$ техн.	45,8	16,0	6,0	23,8	ос-
А II	$\text{PCl}_3$	58,5	18,6	10,9	29,0	таль-
А III	очищен. $\text{H}_3\text{PO}_3$	44,2	15,8	9,4	19,0	ное

Огнезащитные составы были испытаны в качестве антипиренов твердых древесноволокнистых плит (ДВП) сухого способа производ-

ства. Для изготовления ДВП использовано древесное волокно промышленного производства, осмоленное связующим СФЖ-3014 (4%) с влажностью 6...7%. Огнезащитные составы наносились на волокно распылением сжатым воздухом в количестве 5, 10, 15, 20, 30% по сухому остатку в смесителе периодического действия. Из подсушенного до исходной влажности волокна были отпрессованы плиты с расчетной плотностью 800...850 кг/м<sup>3</sup> толщиной 3,2 мм в условиях, описанных в работе [2].

Для сравнения в тех же условиях были изготовлены контрольные образцы без добавки антипиренов.

Горючесть плит оценивалась по ГОСТ 17088-71 методом огневой трубы, физико-механические свойства - по ГОСТ 4598-81. Результаты нескольких параллельных испытаний были обработаны методами математической статистики с использованием ЭВМ "Искра-1256" [4]. С целью подбора математических функций, адекватно описывающих экспериментальные зависимости, была осуществлена аппроксимация кривых полиномами 1, 2, 3 степеней с использованием ЭВМ ЕС-1841. Оценка адекватности выполнена по критерию Фишера [4]. Результаты испытаний и расчетов приведены на рис. 1-3. Анализ представленных данных показывает, что при увеличении концентрации антипиренов потеря массы снижается. Трудногорючие плиты (с потерей массы  $\leq 20\%$ ) получаются при расходе антипирена А1 - 10, А2, А3 - 16...18%. Положительным моментом при этом является то, что при добавках антипиренов в указанных количествах не ухудшаются, а в ряде случаев и улучшаются физико-механические показатели плит.

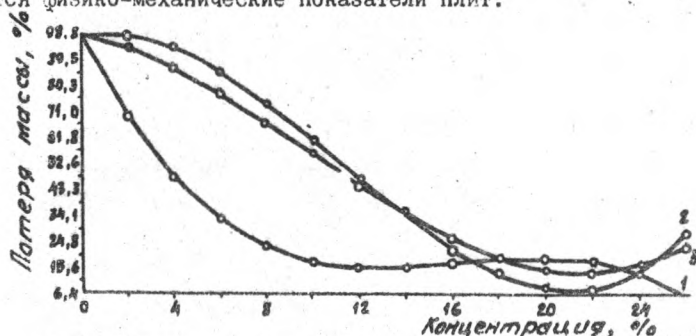


Рис. 1. Потеря массы ДВП в зависимости от концентрации антипирена: 1 - А1; 2 - А2; 3 - А3



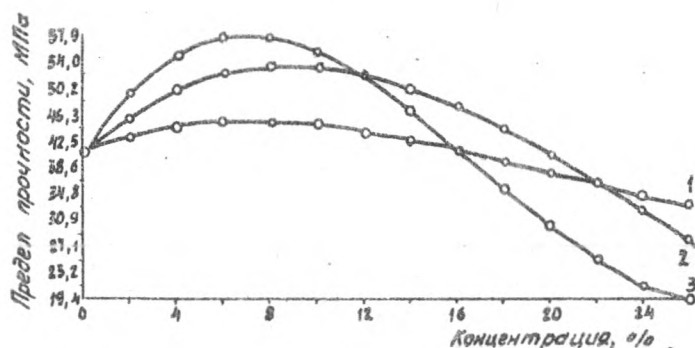


Рис. 2. Влияние концентрации антипирена (1 - А 1, 2 - А 2, 3 - А 3) на прочность ДВП

Прочность ДВП на изгиб возрастает в сравнении с прочностью контрольных плит; причем прослеживается некоторая аналогия в изменении показателя прочности плит с содержанием в огнезащитных составах хлоридов  $\text{NH}_4$  и  $\text{Na}$ . По-видимому, эти соединения играют роль дополнительных отвердителей связующего и при умеренных добавках антипиренов (10...18%) способствуют лучшему отверждению и упрочнению ДВП. При значительных добавках антипиренов ( $> 20\%$ ) и указанных выше компонентов прочность плит падает, что, вероятно, связано с чисто механическим разрушением структуры смолы, вызванным избытком компонентов. Высказанные

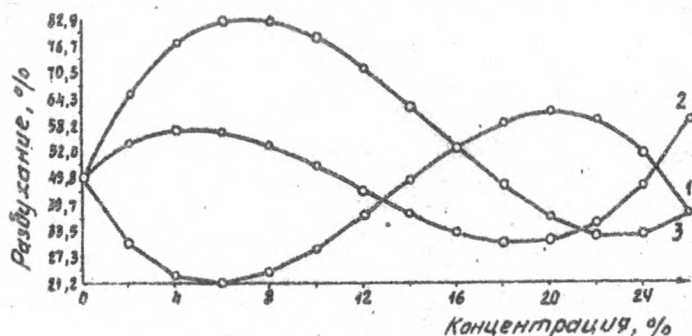


Рис. 3. Влияние концентрации антипирена (1 - А 1, 2 - А 2, 3 - А 3) на разбухание ДВП

предположения подтверждаются величинами плотности рассматриваемых плит. В интервале концентраций, необходимых и достаточных для получения трудногорючих плит (10, 16, 18%), наблюдаются меньшие или сопоставимые с контрольными значения водопоглощения и разбухания плит.

Оценка адекватности зависимостей экспериментальных данных (см. рис. 1 - 3) полиномам 1-3 степеней показала, что процессы изменения прочности, плотности, водопоглощения и разбухания плит в зависимости от концентрации антипиренов могут быть описаны адекватно полиномам 3-й степени. Зависимость потери массы огнезащитных ДВП следует аппроксимировать другой функцией, в частности, по виду кривой имеет смысл провести аппроксимацию экспоненциальной функцией.

Таким образом, выполненные исследования показали, что отход производства капролактама (плав) может быть с успехом использован для получения антипиренов, которые при невысоком расходе обеспечивают огнестойкость ДВП и не ухудшают их физико-механических свойств.

Существенным преимуществом новых составов является значительно меньшая их стоимость (500...600 руб/т) по сравнению со стоимостью полиэтиленполиаминметилефосфонатов (1350 руб/т.).

## Библиографический список

1. А.с. 1074886 СССР, МКИ<sup>3</sup> С09 К 3/28. Антипирен для древесных материалов/ В.М. Балакин, В.С. Таланкин, Ю.И. Литвинец и др. (СССР)// Открытия. Изобретения. 1984. №7. С. 90.
2. Исследование огнезащитных составов на основе полиизо-пропанолполиаминометилефосфонатов/ В.М. Балакин, Ю.И. Литвинец, М.А. Токина и др.// Технология древесных плит и пластиков: Материалы сб. Свердловск, 1989. С. 76-81.
3. Леонович А.А., Шалун Г.Б. Огнезащита древесных плит и слоистых пластиков. М.: Лесн. пром-сть, 1974. 128 с.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.

Материал поступил в  
редколлегия 29.01.91.

УДК 674.817.41:628.3

Т.Д.Балакина, Е.И.Кондакова  
(Уральский лесотехнический  
институт),  
Е.В.Бунэ, Г.П.Корнеева, В.Ф.Гро-  
мов  
(НИИХИ)

## ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОЧИСТКУ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Представлены результаты исследования процесса очистки сточных вод производства ДВП с использованием сополимеров акриламида с сернистой солью диметиламиноэтилметакрилата. Показано, что с ростом содержания катионных групп в сополимере от 20 до 100 мол.% и снижением его молекулярной массы возрастает расход реагента. При этом расход всех исследованных образцов сополимера ниже расхода выпускаемого промышленностью флокулянта ВК-402.

В последние годы в связи с решением задачи снижения расхода воды на производство плит возрос интерес к использованию катионных полиэлектролитов в процессе очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит (ДВП) от взвешенных веществ [1, 2]. Ранее [3] на основе изучения влияния степени алкилирования водорастворимых сополимеров диметиламиноэтилметакрилата на эффективность их использования для очистки сточных вод ДВП было установлено, что применение полимера с низкой степенью алкилирования дает возможность снизить расход реагента и сократить продолжительность отстаивания.

На основе этого можно высказать предположение, что водорастворимые полиэлектролиты, содержащие в структуре молекулы наряду с катионными группами также и гидрофобные незаряженные группы атомов, могут проявлять высокую эффективность при очистке сточных вод производства ДВП.

В данной работе исследован процесс очистки сточных вод производства ДВП с использованием сополимеров акриламида с сернистой солью диметиламиноэтилметакрилата, имеющих различ-

## Электронный архив УГЛТУ

ные содержания катионных групп и молекулярные массы. Сополимеры синтезированы в НИХИ им. Л.А. Карпова. В качестве объекта исследования взяты промышленные сточные воды производства ДВП Пермского домостроительного комбината. Содержание взвешенных веществ в исследуемой воде — 3410 мг/л. Для каждого образца полиэлектролита изучали зависимость степени очистки от концентрации полиэлектролита. Полиэлектролит вводили в сточную воду в виде водного раствора при тщательном перемешивании. Полученную смесь переливали в стеклянные цилиндры объемом 25 мл и выдерживали в течение часа для отделения сфлуккулированных частиц. Остаточную концентрацию взвешенных веществ в сточной воде определяли по стандартной методике. Степень очистки определяли, сопоставляя концентрацию взвешенных веществ в сточной воде до и после очистки.

На рис. I представлена зависимость степени очистки от концентрации исследуемых сополимеров, содержащих 20, 40, 70 и 100 мол. % катионных групп. Для сравнения на этом же рисунке приведены результаты по очистке сточных вод производства ДВП с по-

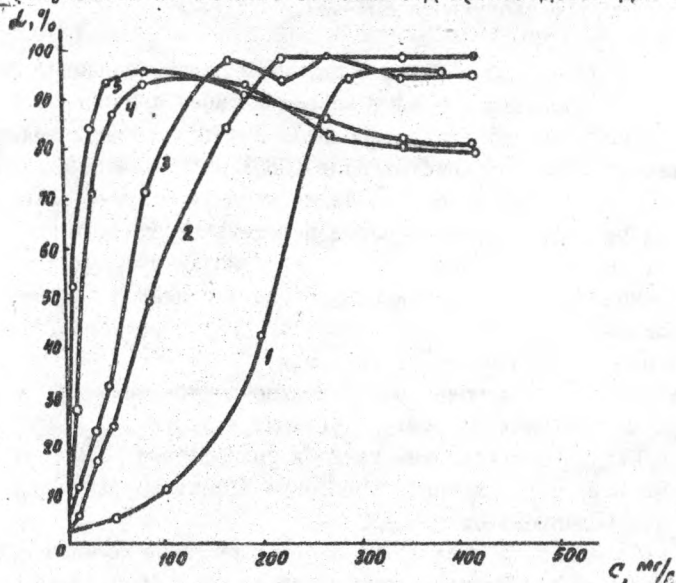


Рис. I. Зависимость степени очистки сточных вод от концентрации полиэлектролита: 1 — ВПК-402, 2 — 406, 3 — 408, 4 — 297, 5 — 396. Содержание катионных групп в полиэлектролите, мол. %: 2 — 100, 3 — 70, 4 — 40, 5 — 20.

мощью выпускаемого отечественной промышленностью катионного флокулянта ВПК-401 (полидиметилдиаллиламмоний хлорида), рекомендованного рядом исследователей к использованию для очистки сточных вод производства ДВП [1].

Результаты исследований показывают, что при использовании образцов сополимеров акриламида с сернистой солью диметиламиноэтилметакрилата достигается более высокая степень очистки сточных вод при меньшем расходе реагента. В ряду образцов полиэлектролитов 406, 408, 297, 396 снижаются содержание катионных групп в полиэлектролите и расход реагента, необходимый для достижения высокой степени очистки сточных вод (см. рис. 1).

Литературные данные и результаты проведенных нами ранее [1, 2] исследований указывают на то, что очистка сточных вод производства ДВП требует использования высоких добавок флокулянтов (от 200 до 800 кг/л в зависимости от содержания взвешенных веществ и строения флокулянта). Однако, как видно из рис. 1, при использовании сополимера 396 высокая степень очистки достигается при введении добавки этого сополимера в количестве 45 мг/л, в то время как для ВПК-402 величина этой добавки в аналогичных условиях составляет 300 мг/л. При анализе этих данных может быть высказано предположение, что флокулянт ВПК-402 при его введении в сточную воду производства ДВП взаимодействует не только со взвешенными веществами, но и с растворенными в сточной воде органическими соединениями (гемилцеллюлозами, производными лигнина). Для проверки этого предположения нами был проведен анализ сточной воды на содержание сухого и прокаленного остатков до и после очистки. Анализ проводили по стандартным методикам. В сточную воду при перемешивании вводили 290 мг/л флокулянта ВПК-402 или 90 мг/л сополимера 396:

	Исходная сточная вода	Реагент ВПК-402	396
Сухой остаток, мг/л .....	4490	3525	3623
Прокаленный остаток, мг/л ....	1285	913	1105

При использовании для очистки сточных вод ДВП сополимера 396 сухой остаток, характеризующий содержание растворенных веществ, а также прокаленный остаток превышают аналогичный показатель загрязненности воды при очистке с помощью ВПК-402, од-

нако это превышение невелико и, следовательно, не может быть связано со взаимодействием полиэлектролита с растворенными веществами.

Изучение электрокинетического потенциала сточных вод методом микроэлектрофореза показал, что частицы сточной воды заряжены отрицательно и величина дзета-потенциала составляет 37,5 мВ.

Результаты исследования влияния флокулянта ВПК-402 и сополимера 396, а также низкомолекулярного соединения цетилпирдиний хлорида (ЦПХ) на дзета-потенциал частиц взвешенных веществ сточных вод представлены на рис.2. Сопоставление данных рис.2, а и 2,б показывает, что в области флокуляции, характеризующейся низкими величинами оптической плотности раствора, дзета-потенциал частиц близок к нулю. При этом расход реагента снижается в ряду ЦПХ, ВПК-402, 396 с ростом молекулярной массы реагента.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при использовании сополимера акриламида с сернокислой солью диметиламиноэтилметакрилата с содержанием катионных групп 20 мол.% достигается высокая степень очистки сточных вод производства ДВП. С ростом содержания катионных групп от 20 до 100 мол.% в сополимере и снижением его молекулярной массы возрастает расход реагента, однако для всех исследованных образцов сополимера расход реагента ниже, чем для флокулянта ВПК-402.

## Библиографический список

1. Грошев И.М., Марцұл В.Н., Сухая Т.В. Исследование процесса очистки сточных вод производства древесностружечных плит//Лесной журнал. 1986. № 5. С. 88-91.

2. Использование катионных полиэлектролитов для очистки сточных вод производства древесноволокнистых плит/Балакина Т.Д., Полугарова О.А., Басуева О.Г., Тевлина А.С., Скрипченко Н.И., Шогенова А.А.//Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1989. С. 82-87.

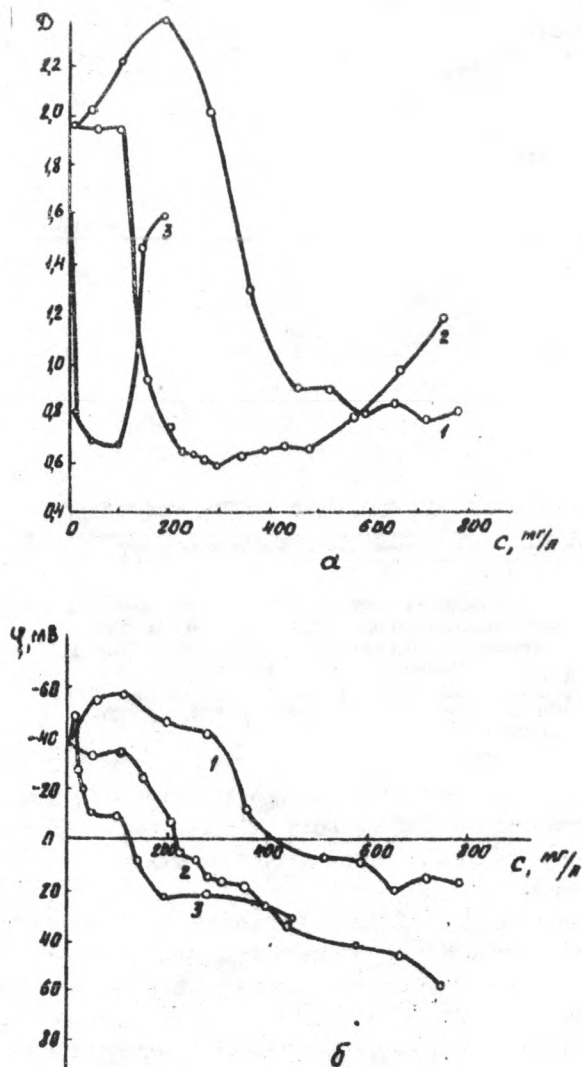


Рис.2. Зависимость оптической плотности сточной воды (а) и электрокинетического потенциала частиц (б) от концентрации реагента: 1 - ЦХ, 2 - ВПК-402, 3 - 396

3. Очистка сточных вод производства древесноволокнистых плит с использованием катионных флокулянтов/Балакина Т.Д., Серкова О.Г., Табачникова Н.Г., Тевлина А.С., Скрипченко Н.И., Шогенова А.А., Ан И.В.//Технология древесных плит и пластиков. Свердловск, 1990. С. 88-91.

Материал поступил в  
редколлегия II.02.91.

УДК 678.32

В.А.Самойлов, А.Д.Синегибская,  
Т.А.Донская, П.Я.Старожицкий  
(Братский индустриальный инсти-  
тут)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Показана возможность использования сульфатного мыла (СМ) лиственных пород древесины в качестве упрочняющего и гидрофобизирующего вещества в производстве ДВП. Определены оптимальный состав клеевой композиции и ее расход при проклейке ДВП.

К числу побочных продуктов производства сульфатной целлюлозы относится сульфатное мыло, в настоящее время в основном идущее на переработку с целью получения таллового масла и талловой канифоли.

На Балахнинском ЦБК для проклейки изоляционных древесноволокнистых плит (ДВП) предложено использовать клей, приготовленный на основе сульфатного мыла [1]. Неомыляемая фракция сульфатного мыла использовалась в качестве гидрофобизатора ДВП [2]. Предложено также использовать концентрат неомыляемых веществ сульфатного мыла в производстве ДВП повышенной прочности [3, 4].

В то время как сульфатное мыло хвойных пород, в состав которого входит большой процент натриевых солей смоляных кислот, в основном используется для получения ценного продукта -



таллового масла, сульфатное же мыло лиственных пород, содержащее в основном натриевые соли жирных кислот, на Братском ЛПК обычно сжигается.

В составе сульфатного мыла лиственных пород древесины Братского ЛПК обнаружено (мас.%): неомыляемых веществ - 27; солей смоляных кислот - 3; солей жирных кислот - 61,5; солей лигнина - 2. Кислотное число - 110 мг КОН/г.

По литературным данным [5], в составе жирных кислот СМ лиственных пород древесины преобладают (до 65%) непредельные кислоты. Основными непредельными кислотами являются олеиновая (8,8...9,3%), линолевая (39,4...39,8%), линоленовая (12,1...14,2%).

Такие кислоты, введенные в древесноволокнистую массу, способны полимеризоваться в условиях прессования ДВП. Одновременное наличие в составе СМ из древесины лиственных пород жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ (углеводородов, сложных эфиров, свободных спиртов и стеринов) дает возможность предложить его для применения в производстве ДВП в качестве гидрофобизатора, пластификатора и упрочняющего вещества.

СМ лиственных пород использовалось нами в качестве связующего в чистом виде, в смеси со смолой СФЖ-3013 и парафином в производстве твердых ДВП с необлагороженной поверхностью. Для получения ДВП использовали технологическую щепу по ГОСТ 15815-83. Щепу размалывалась в дефибраторе РТ-50 и рафинаторе РР-50. Полученная древесная масса со степенью размола 19 ДС и концентрацией 3,5% использовалась для проклейки в лабораторных условиях. В предварительных экспериментах в древесное волокно при тщательном перемешивании вводили 8%-й водный раствор СМ в количестве от 1 до 5% к абсолютно сухой древесноволокнистой массе. Осаждение СМ на волокне производили серной кислотой концентрацией 2,5%, pH массы после проклейки регулировалась до значения 4,0. Отливку и формование ковра производили в лабораторных условиях в отливной машине. Влажные плиты на металлических листах с подкладными сетками помещали в лабораторный пресс для холодной подпрессовки при давлении 3,5 МПа в течение 4 с. Далее образцы подавали в горячий гидравлический пресс. Прессование производилось при постоянной температуре 195°C в две фазы: отжим влажной плиты (давление 27 МПа, продолжительность 15 с); сушка (давление прессования

5 МПа, продолжительность 330 с). Закалка производилась в камерах закаливания при температуре 155°C в течение 2,5 ч. Затем образцы охлаждались до комнатной температуры и выдерживались 24 ч. Для каждого опыта прессовалось 4 плиты. Определение физико-механических показателей полученных ДВП производилось по ГОСТ 19592-80.

Во всех опытах были получены плиты толщиной  $3,2 \pm 0,3$  мм, плотностью в пределах 850...970 кг/м<sup>3</sup>, влажностью от 5 до 8%. Полученные данные показали, что применение СФМ листовенных пород (в чистом виде) при выбранных расходах к абсолютно сухой массе для проклейки ДВП нецелесообразно, так как полученные физико-механические показатели не удовлетворяли требованиям ГОСТ 4598-86. Однако с повышением расхода СФМ предел прочности на изгиб увеличивался с 24 до 36 МПа. Увеличение же расхода СФМ свыше 5% не может быть рекомендовано для производства ДВП по экономическим соображениям. Попытка улучшить физико-механические показатели ДВП за счет введения 8%-й парафиновой эмульсии с расходом от 0,3 до 0,7% к абсолютно сухой массе волокна при 2%-м расходе СФМ привела к тому, что показатели разбухания соответствуют ГОСТ 4598-86, но предел прочности на изгиб уменьшился до 28 МПа.

Была предпринята попытка улучшить физико-механические свойства ДВП за счет дополнительного введения смолы СФЖ - 3013 с расходом от 0,2 до 0,5% с сохранением постоянных расходов парафина (0,5%) и сульфатного мыла (2%) к абсолютно сухому волокну при их раздельной подаче в древесноволокнистую массу. При этом было установлено, что с повышением расхода смолы СФЖ-3013 предел прочности на изгиб увеличивается с 28,6 до 40,1 МПа, а разбухание уменьшается с 19,6 до 16,0%. По физико-механическим показателям ДВП, проклеенные дополнительно смолой СФЖ-3013 с расходом 0,4...0,5% к абсолютно сухому волокну, удовлетворяли требованиям ГОСТ 4598-86. В последней серии предварительных экспериментов СФМ смешивалось со смолой СФЖ-3013 в различных соотношениях при температуре 20...22°C при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Полученные клеевые композиции (без парафина) использовались для проклейки ДВП с расходом 1% к абсолютно сухому волокну. Физико-механические испытания (табл. I) показали, что для проклейки ДВП целесообразно использовать клеевые композиции с соотношением

СФМ и смолы СФЖ-3013 40:60...60:40. По своим показателям ДВП, проклеенные такими композициями, заметно превосходят показатели плит, приведенные в ГОСТ 4398-86.

Таблица I

Физико-механические показатели ДВП, проклеенных клеевыми композициями СФМ и смолы СФЖ-3013

Состав клеевой композиции СФМ:смола СФЖ-3013	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Разбухание, %	Предел прочности на изгиб, МПа
0:100	850	20,4	54,7
20:80	850	19,4	51,9
40:60	860	18,5	50,5
60:40	870	17,8	44,6
80:20	915	17,6	32,2
100:0	970	17,4	26,2
ГОСТ 4598-86	850...1000	20...30	38...40

На заводе ДВП Братского ЛПК при проклейке волокна в качестве упрочняющего вещества используется 8%-й водный раствор СФЖ-3013, а гидрофобизатором является 8%-я парафиновая эмульсия. С целью сокращения расхода клеевой композиции и сохранения технологического регламента завода ДВП при помощи двухфакторного планирования эксперимента по Киферу-Коно уточнен расход клеевой композиции ( $X_1, 0$ ) и парафина ( $X_2, \%$ ) к абсолютно сухому волокну.

В табл.2 приведены кодированные значения указанных переменных факторов ( $x_1$  и  $x_2$ ) для каждого опыта, соответствующие натуральные значения ( $X_1$  и  $X_2$ ) и средние результаты измерений ( $Y_1$  и  $Y_2$ ). В качестве постоянных факторов принимались указанные выше технологические параметры приготовления древесноволокнистой массы, её проклеивания, прессования, закаливания и охлаждения. Как выходные показатели эксперимента в соответствии с ГОСТ 4598-86 для твердых ДВП марки Т с необлагороженной поверхностью приняты предел прочности при изгибе ( $Y_1$ , МПа) и разбухание по толщине за 24 ч ( $Y_2, \%$ ).

Таблица 2

Математический план и результаты эксперимента с  
применением клеевой композиции СФМ и смолы СФЖ-3013

Номер опыта	$x_1$	$x_2$	$X_1$	$X_2$	$y_1$	$y_2$
1	+1	+1	1	0,7	48,3	13,7
2	+1	-1	1	0,1	51,8	18,2
3	-1	+1	0,2	0,7	40,2	18,4
4	-1	-1	0,2	0,1	42,5	21,8
5	+1	0	1	0,4	51,2	15,5
6	-1	0	0,2	0,4	41,3	18,9
7	0	+1	0,6	0,7	46,5	15,5
8	0	-1	0,6	0,1	49,8	19,4
9	0	0	0,6	0,4	47,3	16,2

После обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Наири-4" были получены следующие уравнения регрессии (для натуральных значений переменных):

$$y_1 = 38,6 + 26,4x_1 - 5,1x_2 - 12,5x_1^2;$$

$$y_2 = 24,3 - 5,2x_1 - 14,9x_2 + 10x_2^2.$$

Подтверждена адекватность полученных уравнений регрессий по критерию Фишера. Корреляционные отношения для уравнений равны 0,93 и 0,95. Ошибки описания уравнениями результатов измерений не превышают 2%, а в среднем для всей серии опытов - 1%. По полученным уравнениям регрессии однофакторных зависимостей изучаемых показателей установлено, что расход парафина должен быть 0,3, а клеевой композиции - 0,6% к абсолютно сухому волокну. Дальнейшее повышение расхода связующего продолжает улучшать физико-механические показатели получаемых ДВП, но приводит к заметному снижению экономического эффекта.

Таким образом, применяя в составе связующего для ДВП СФМ лиственных пород, можно полностью отказаться от парафина или достичь его экономии почти в 1,5 раза, сохраняя технологический регламент завода ДВП ПО ВЛПК. Применение в клеевой композиции СФМ и СФЖ-3013 позволяет уменьшить расход фенолформальдегид-

# Электронный архив УГЛТУ

ной смолы почти в 2 раза при сохранении физико-механических показателей ДВП.

## Библиографический список

1. Проклейка изоляционных древесноволокнистых плит сульфатным мылом: Реф.информ.//ВНИПИЭИлеспрот. Целлюлоза, бумага и картон. 1974. № 30. С. 3.
2. А.с.859192(СССР). Гидрофобизатор/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, Д.Ю.Будалов, В.Е.Ковалев. Оpubл. в Б.И. 1981. № 32.
3. А.с.816741 (СССР). Состав для обработки древесноволокнистых плит/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, И.В.Лебедева. Оpubл. в Б.И. 1981. № 12.
4. А.с.791553 (СССР). Состав для обработки древесноволокнистых плит/Г.И.Царев, В.Б.Некрасова, В.Е.Ковалев, И.В.Лебедева. Оpubл. в Б.И. 1980. № 48.
5. Переработка сульфатного и сульфитного щелоков/Б.Д.Богомолов, С.А.Сапожников, О.М.Соколов и др. М.:Лесн. пром-сть, 1989. С. 85.

Материал поступил в  
редколлегия 31.01.91.

УДК 678.32

В.А.Самойлов, А.Д.Синегибская,  
Т.А.Донская, П.Я.Старожицкий  
(Братский индустриальный инсти-  
тут)

## ПРИМЕНЕНИЕ ТАЛЛОВОГО ЛИГНИНА В СОСТАВЕ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Исследована возможность модификации фенолформальдегидной смолы СФЖ-3013 талловым лигнином омыленным. Изучено влияние соотношения реагентов, расхода клеевой композиции и её pH на физико-механические показатели ДВП. Твердые ДВП, проклеенные модифицированным связующим, имеют хорошие физико-механические показатели и отвечают требованиям ГОСТ 4598-86.

Известны работы по использованию сульфатного лигнина в качестве проклеивающего материала при получении твёрдых ДВП [1-3].

Сульфатный лигнин в состав связующего для ДВП вводят на стадии конденсации в качестве модификатора фенолоформальдегидных смол. Соколова Н.Н. и др. разработали способ модификации фенолоформальдегидной смолы сульфатным лигнином, талловым лигнином и шлам-лигнином [4, 5]. Полученные смолы содержали более низкий процент свободных фенола и формальдегида, чем фенолоформальдегидные смолы, выпускаемые промышленностью.

Применение талловых продуктов для изготовления сверхтвёрдых ДВП показано Царёвым Г.И. и Некрасовой В.Б. [1].

По нашему мнению, обзор работ по использованию талловых продуктов и сульфатного лигнина в производстве ДВП предполагает возможность применения для этих целей таллового лигнина, который представляет собой дисперсную систему из сульфатного лигнина, таллового масла, воды и неорганических сульфатов.

Талловый лигнин является побочным продуктом производства сульфатной целлюлозы. Ежегодно на сульфатно-целлюлозных заводах страны образуется более 20 тыс.т таллового лигнина. На Братском ЛПК не находит широкого и квалифицированного применения 12 тыс.т таллового лигнина.

Большим преимуществом применения таллового лигнина в составе ДВП является его сравнительная дешевизна, нетоксичность и возможность использования на заводе ДВП, который непосредственно входит в состав Братского ЛПК. Одновременно решаются вопросы комплексного использования древесины, улучшения гигиенических условий труда в производстве ДВП.

Состав таллового лигнина, по данным СИБНИИЦКа [5], колеблется в широких пределах. В состав таллового лигнина входят (мас.%): сумма смоляных кислот и высших жирных кислот - 28,6...63,0; лигнин - 4,0...26,0; минеральные вещества - 1,6...22,2; влага - 20,4...52,3. Кислотное число - 51,2...98,9 мг КОН /г; число омыления - 66,9...129,1.

В наших исследованиях был использован талловый лигнин следующего состава (мас.%): сумма смоляных кислот и высших жирных кислот - 28; лигнин - 24; минеральные вещества - 12; влага - 36. Кислотное число-76 мг КОН/г; число омыления-115.

Смоляные кислоты и высшие жирные кислоты, входящие в

состав таллового лигнина, при взаимодействии со щёлочью образуют соответствующие натриевые соли. Талловый лигнин, омыленный щёлочью, хорошо растворяется в воде.

В наших экспериментах было исследовано омыление таллового лигнина с различными массовыми долями сухого остатка в водных растворах едкого натра с концентрацией от I до 5%. Одновременно в предварительных опытах изучалось влияние температуры от 20 до 100°C на процесс омыления и получения однородного 40...45%-го таллового лигнина омыленного. Продолжительность процесса изменялась от 10 до 60 мин.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что можно рекомендовать следующий технологический режим омыления таллового лигнина: температура - 80...90°C, продолжительность - 20...30 мин, концентрация водного раствора едкого натра - 3...4% (в зависимости от кислотного числа таллового лигнина).

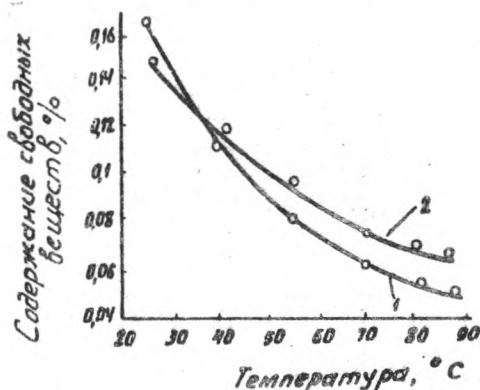
Омыленный талловый лигнин использовали для приготовления клеевых композиций со смолой СФЖ-3013. Из литературных данных [6] следует, что смоляные кислоты, входящие в состав таллового лигнина, могут взаимодействовать с формальдегидом и оксibenзиловыми спиртами. На основании этих данных можно было ожидать уменьшения в клеевых композициях массовых долей свободного фенола и формальдегида по сравнению с таковыми в чистой смоле СФЖ-3013.

Клеевые композиции готовили при перемешивании путем замены смолы СФЖ-3013 от 5 до 25% талловым лигнином омыленным (ТЛО). Исследование влияния температуры и продолжительности перемешивания на физико-химические свойства композиций было проведено на клеевой композиции следующего состава: 85% 40%-го раствора СФЖ-3013 и 15% 40%-го водного раствора ТЛО.

С повышением температуры в композициях уменьшаются массовые доли свободных фенола и формальдегида и наименьшее их значение достигается при температуре 80°C (рисунк). Дальнейшее повышение температуры нецелесообразно из-за значительно-го повышения вязкости композиции и ухудшения её технологических свойств.

Время перемешивания (в выбранных интервалах 20...30 мин) существенно не сказывается на содержании свободных фенола и формальдегида в композиции. На основании проведенных экспери-





Зависимость содержания свободных фенола (1) и формальдегида (2) от температуры

ментов были предложены следующие оптимальные условия приготовления клеевых композиций: температура смешивания смолы СФЖ-3013 и ТЛО — 70...80°C, продолжительность — 20...30 мин.

Физико-химические свойства клеевых композиций, полученных при выбранных технологических условиях, приведены в табл. I.

Таблица I

Физико-химические свойства клеевых композиций

Показатели	ГОСТ 20907-75	Смола СФЖ- 3013	Соотношение смолы СФЖ-3013 и омыленного таллового лигнина				
			95:5	90:10	85:15	80:20	75:25
Массовая доля, %:							
абсолютно су- хого вещества	39...43	41,2 42,0	41,9	41,8	42,1	42,3	
свободного фенола	0,18	0,16 0,13	0,11	0,09	0,07	0,07	
свободного формальдегида	0,18	0,15 0,12	0,10	0,08	0,06	0,06	
щелочи	4,5... 5,5	4,90 4,70	4,50	4,50	4,80	4,90	
бромлируемых веществ	11...15	14,2 14,6	14,3	14,9	15,0	14,9	
Вязкость по вис- козиметру ВЗ-4, с	40...130	75 83	87	92	95	112	

С повышением массовой доли ТЛО в смоле СФЖ-3013 наблюдаются снижение массовых долей свободных фенола и формальдегида и повышение вязкости клеевой композиции. Жизнеспособность



исследуемых клеевых композиций колеблется от одного до двух месяцев и зависит от исходной вязкости и массовой доли ТЛО.

Установлено, что замена до 15% смолы СФЖ-3013 на ТЛО вполне возможна, так как показатели получаемых при этом клеевых композиций полностью удовлетворяют требованиям ГОСТ 20907-75 на "Смолы жидкие фенолоформальдегидные" для производства ДВП.

В предварительных опытах клеевые композиции применялись в производстве твердых древесноволокнистых плит в соответствии с технологическим регламентом завода ДВП Братского ЛПК. При этом была выявлена определенная зависимость физико-механических показателей ДВП от состава, расхода клеевой композиции, а также от pH проклеиваемой древесной массы. С целью окончательного определения оптимальной технологии проклейки было использовано трёхфакторное математическое планирование эксперимента по методу БОКС-3.

За постоянные факторы эксперимента принимались степень размола древесной массы 22 ДС, её концентрация - 4%, концентрация клеевой композиции - 8%; ДВП прессовались при постоянной температуре 185°C в две фазы: отжим влажной плиты (давление прессования 27 МПа, продолжительность - 15 с); сушка (давление прессования 5 МПа, продолжительность - 33 с). Закалка производилась в камерах закаливания при температуре 155°C в течение 3 ч. За переменные факторы приняты массовая доля ТЛО в клеевой композиции ( $X_1, \%$ ), расход клеевой композиции к абсолютно сухому волокну ( $X_2, \%$ ) и pH древесноволокнистой массы ( $X_3$ ).

В табл.2 приведены кодированные значения указанных переменных факторов ( $x_1, x_2$  и  $x_3$ ) для каждого опыта, соответствующие натуральные значения ( $X_1, X_2$  и  $X_3$ ), средние результаты измерений предела прочности при изгибе ( $U_1, \text{МПа}$ ), разбухания по толщине за 24 ч ( $U_2, \%$ ) и плотности ( $U_3, \text{кг/м}^3$ ), которые приняты как выходные показатели эксперимента в соответствии с ГОСТ 4598-86 для твердых ДВП марки Т с необлагороженной поверхностью.

Для каждого опыта прессовались 4 плиты. Отбор и подготовка образцов, определение физико-химических свойств полученных ДВП производились по ГОСТ 19592-80. Во всех опытах были получены плиты толщиной  $3,2 \pm 0,3 \text{ мм}$ , плотность 950...1000  $\text{кг/м}^3$ , влажностью 5...8%.

Таблица 2  
Математические натуральные значения переменных  
и результаты наблюдений

Математический план			Натуральные значения переменных			Результаты наблюдений (среднее по четырём наблюдениям)		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
-I	-I	-I	5	0,3	3,0	44,5	17,5	982
+I	-I	-I	25	0,3	3,0	49,8	13,8	1001
-I	+I	-I	5	1,1	3,0	48,4	16,2	950
-I	-I	+I	5	0,3	6,0	46,8	16,0	972
+I	+I	-I	25	1,1	3,0	52,5	11,6	969
+I	-I	+I	25	0,3	6,0	43,8	18,2	990
-I	+I	+I	5	1,1	6,0	50,4	15,4	989
+I	+I	+I	25	1,1	6,0	48,4	14,8	984
-I	0	0	5	0,7	4,5	49,8	16,7	976
+I	0	0	25	0,7	4,5	50,8	12,5	954
0	-I	0	15	0,3	4,5	50,9	16,7	967
0	+I	0	15	1,1	4,5	55,0	14,3	968
0	0	-I	15	0,7	3,0	52,4	15,4	978
0	0	+I	15	0,7	6,0	49,5	17,4	982

Обработка результатов эксперимента производилась по методу наименьших квадратов на ЭЭМ "Напри-4". Были получены следующие уравнения регрессии (для натуральных значений переменных):

$$y_1 = 53 + 1,89x_2 - 0,87x_3 - 2,79x_1^2 - 2,14x_3^2 - 1,8x_1x_3,$$

$$y_2 = 15,5 - 1,09x_1 - 0,99x_2 + 0,73x_3 - 0,94x_1^2 + 0,86x_3^2 + 1,24x_1x_3.$$

Подтверждена адекватность полученных уравнений регрессии по критерию Фишера. Корреляционные отношения для уравнений равны соответственно 0,98 и 0,95. Ошибки описания уравнениями результатов измерений не превышают 2%, а в среднем для всей серии опытов - 1%.

Полученные уравнения регрессии были использованы для построения семейств однофакторных зависимостей изучаемых показателей от каждого из рассматриваемых факторов при различных

фиксированных значениях остальных факторов в выбранном диапазоне их варьирования.

Рассмотрение графиков этих зависимостей позволяет сделать вывод, что оптимальная массовая доля ТЛО в клеевой композиции составляет 15%. При увеличении расхода клеевой композиции наблюдаются заметное повышение предела прочности на изгиб и снижение разбухания. С увеличением массовой доли ТЛО в клеевой композиции наблюдается снижение разбухания ДВП, что подтверждает предположение, что талловый лигнин обладает гидрофобными свойствами. Повышение pH древесноволокнистой массы более 4,5 снижает предел прочности на изгиб и увеличивает разбухание. Оптимальные значения переменных определялись на ЭВМ методом перебора всех возможных сочетаний значений переменных в области от -1 до +1 с шагом 0,2.

Максимальное значение предела прочности на изгиб, равное 53 МПа, получено для уравнения регрессии в раскодированном виде при массовой доле ТЛО в клеевой композиции 15%, при её расходе к абсолютно сухому волокну 0,7% и при pH древесноволокнистой массы 4,5. Разбухание ДВП в этом случае составляет 15,4%, что не соответствует требованиям ГОСТ 4598-86. Минимальный показатель разбухания ДВП был получен при массовой доле ТЛО в клеевой композиции 25%, при расходе клеевой композиции 1,1% и при значении pH древесноволокнистой массы 4,5.

Выводы 1. Выбраны оптимальные условия приготовления модифицированного связующего для ДВП на основе смолы СФЖ-3013 и таллового лигнина омыленного.

2. Модификация готовой смолы СФЖ-3013 талловым лигнином омыленным приводит к некоторому снижению массовых долей свободных формальдегида и фенола в составе клеевой композиции.

3. Методом оптимального планирования эксперимента определено влияние на физико-механические показатели ДВП состава клеевой композиции, ее расхода к абсолютно сухому волокну и pH древесноволокнистой массы.

4. Физико-механические показатели полученных ДВП отвечают требованиям ГОСТ 4598-86. Следовательно, композиции на основе смолы СФЖ-3013 и таллового лигнина омыленного могут быть рекомендованы для получения ДВП.

## Библиографический список

1. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит: Обзор.информ.//ВНИПИЭИлеспром. Лесохимия и подсочка. 1985. Вып.3. С. 26-27.

2. А.с.501886(СССР). Способ облицовки древесных плит/ В.К.Цал, Н.С.Демченко, М.А.Иванов и др.Опубл. в Б.И. 1976, № 5.

3. А.с.520260(СССР). Преес-масса/А.П.Шилкина, Г.И.Царев, В.Д.Видонова и др. Опубл.в Б.И., 1976, № 25.

4. Соколова А.А., Жданова Р.С. и др. Твердые древесно-волокнистые плиты на фенолоформальдегидных смолах: Экспресс-информ. 1982. Вып.7.

5. Получение смол на основе технических лигнинов и применение их в производстве древесноволокнистых плит/Соколова А.А., Жданова Р.С., Шулепина Н.А., Битанова В.М.: Тез.докл. Всесоюз.науч.-техн.конф."Исследования и комплексное использование побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства". Архангельск, 1983. С. 38-39.

6. Славянский А.К., Медников Ф.А. Технология лесохимических производств. М:Гослесбумиздат, 1962. С. 205.

Материал поступил в  
редколлегия 31.01.91.

УДК 674.038.4:66.11:678.652'41'21

В.К.Фуки, Е.Н.Кузнецова, Т.Т.Галаева, М.Л.Кербер  
(Московский химико-технологический институт)

## ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИКАЦИИ ЕЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ

Рассмотрена пропитка древесины осины, заболони сосны и березы пропитывающим составом на основе карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ. Показана возможность пропитки древесины в состоянии высокой влажности. Рассмотрено влияние давления пропитки, содержания сухого остатка смолы в пропитывающем составе и эффективной вязкости на свойства получаемой древесины. Показана близость физико-механических характеристик модифицированной древесины мягких и твердых пород при более низкой плотности.

Модификация древесины мягких пород проводится с целью приближения их физико-механических свойств к свойствам древесины твердых пород, таких, как дуб, бук, ясень.

Все известные в настоящее время способы пропитки древесины предусматривают в основном предварительное высушивание ее до влажности  $\sim 10 \dots 15\%$ . Сушка древесины до такой степени влажности требует больших энергозатрат, а, кроме того, в результате этого процесса происходит сжатие капилляров, что затрудняет последующую пропитку древесины. К тому же известно [1,2], что в присутствии агентов набухания, в том числе воды, появляется возможность проникновения пропитывающего состава в клеточные стенки древесины, что особенно важно для получения материалов с высокой формстабильностью.

Модификации подвергали древесину заболони сосны, березы и осины. В качестве пропитывающего состава были выбраны водорастворимые карбамидоформальдегидные смолы марки КФ-МТ (ГОСТ 14231-78), содержащие специально разработанный отвердитель холодного отверждения [3]. Следует отметить, что отвердитель

позволял регулировать скорость процесса отверждения в достаточно широких пределах, а процесс сушки совмещать с процессом отверждения.

Пропитку проводили способом "давление - вакуум", причем давление оказывали не на систему пропитывающий состав - древесина, а только на древесину. В основу способа были положены упругие свойства древесины во влажном состоянии (для создания давления можно использовать пресс либо валки). Давление прикладывали в направлении, перпендикулярном направлению волокон, при этом из древесины частично выделялись вода и воздух, а затем, после снятия нагрузки, в освобожденные пустоты засасывался пропитывающий состав. Удельное давление пропитки варьировали в достаточно широких пределах (табл. I).

Таблица I

Зависимость содержания сухого остатка смолы в древесине  
от удельного давления пропитки и влажности исходных  
образцов

Влажность образцов W, %	Содержание сухого остатка смолы, %, при удельном давлении P, МПа				
	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
Осина					
65...70	0	14,0	27,0	-	-
85...93	7,0	23,0	30,0	-	-
Свыше 93	26,0	30,0	30,0	33,3	33,3
Сосна					
61...78	-	17,0	19,0	19,0	-
80...89	-	-	22,0	-	28,0
97...120	-	-	44,0	44,0	46,0
Свыше 120	-	-	56,0	61,0	58,0
Береза					
До 70	-	-	21,0	-	-
70...85	20,0	25,0	25,0	22,0	24,0
Свыше 85	-	-	29,0	-	-

Такой диапазон давлений позволял сжимать древесину осины на 50% от первоначальных размеров, сосны - на 35...40, березы - на 25...30; при этом остаточные деформации не превышали

5%. Было установлено, что кратность нагружения до 5-ти циклов не приводит к существенному улучшению пропитки, однако может увеличивать остаточную деформацию.

Увеличение удельного давления улучшает пропитку древесины только в случае ее невысокой влажности, а основным параметром, влияющим на содержание сухого остатка в модифицированной древесине, является влажность исходной древесины. Чем выше влажность, тем больше пропитывающего состава набирает древесина в процессе ее модификации. Кроме того, количество поглощенного пропитывающего состава зависит от анатомического строения древесины различных пород, что также подтверждается данными, приведенными в табл.1.

Было установлено, что пропитывающий состав не может заполнить весь объем вытесненной воды. Так как плотности пропитывающего состава ( $1250 \text{ кг/м}^3$ ) и воды существенно отличаются, были рассчитаны коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$ , указывающие соответственно объемы удаленной воды и поглощенного пропитывающего состава, отнесенные к единице объема пропитываемой древесины. В табл.2 приведены значения коэффициентов  $K_1$  и  $K_2$  для древесины березы и сосны.

Таблица 2

Замещение воды пропитывающим составом при  
модификации древесины

Плотность древесины до пропитки $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$K_1$ удаления воды, %	$K_2$ поглощения пропитывающего состава, %	$\frac{K_2}{K_1}$ , %
Сосна			
До 600	2	0,8	40
670...900	24...36	18...26	72...79
930...1100	51	30...35	67
Береза			
До 850	14	10	71
До 950	24	12	50
Свыше 1000	38...41	18	44...47

Хуже всего удалялась вода из древесины с очень невысокой степенью влажности, а лучше всего - из древесины с очень вы-

сокой влажностью. При этом остаточное содержание воды было большим для древесины с более низкой начальной влажностью. Наблюдаемые явления можно объяснить тем, что у древесины с невысокой влажностью при сжатии вода не удаляется, а перераспределяется по объему. Увеличение содержания воды в древесине способствует раскрытию пор и капилляров, приводя к более полному удалению воды при сжатии и лучшему последующему заполнению древесины пропитывающим составом.

На условия пропитки определенное влияние могут оказывать также параметры пропитывающего состава, такие, как вязкость, содержание сухого остатка в растворе, размеры молекул олигомера и размеры глобул в растворе. В табл.3 приведены данные по изменению содержания сухого остатка смолы в образцах осины в зависимости от вязкости раствора и содержания сухого остатка смолы в пропитывающем растворе. При этом вязкость варьировалась как разбавлением смолы, так и изменением ее молекулярной массы.

Таблица 3

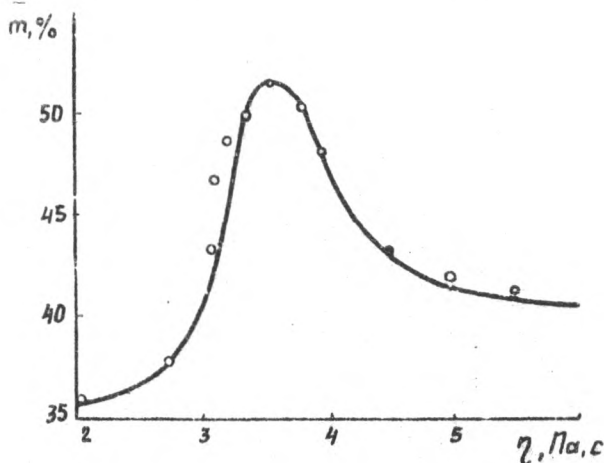
Содержание сухого остатка смолы в модифицированной  
древесине осины в зависимости от содержания сухого  
остатка и вязкости пропитывающего состава

Влажность исходной древесины, %	Содержание сухого остатка смолы в образцах древесины, %, при содержании сухого остат- ка в пропитывающем растворе, %					
	46...48			64...67		
	и вязкости пропитывающего раствора, Па·с					
	0,8	2,42	3,42	1,35	1,56	2,30
До 80	0	0	0	0	0	0
До 90	0	0	0	7	8	9
До 110	15	18	20	18	21	28
До 125	22	28	29	30	38	47
Свыше 125	-	29	29	56	53	54

Количество поглощенного древесиной вещества увеличивается при возрастании эффективной вязкости пропитывающего раствора. Наблюдаемое явление можно объяснить тем, что с увеличением молекулярной массы олигомеров, а также содержания сухого



вещества увеличивается поверхностное натяжение смолы, приводящее к возрастанию доли капиллярного поднятия пропитывающего состава в процессе заполнения им древесины. На рисунке приведена зависимость содержания сухого остатка смолы в древесине осины от эффективной вязкости пропитывающего состава (влажность пропитываемой древесины свыше 125%, давление 2,5 МПа).



Зависимость содержания сухого остатка смолы в модифицированной древесине осины от вязкости пропитывающего состава

Уменьшение содержания сухого остатка смолы при увеличении вязкости выше 3,5 Па·с связано, по-видимому, с закупоркой капилляров древесины крупными агрегатами смолы. Введение поверхностно-активных веществ, уменьшающих поверхностное натяжение до 70% от первоначального, несколько снижает содержание сухого остатка смолы в древесине, что подтверждает высказанное ранее предположение о роли капиллярного поднятия пропитывающего состава при заполнении им древесины.

За равномерностью пропитки следили, измеряя предельную прочность при сжатии вдоль волокон образцов, вырезанных из модифицированной древесины (ГОСТ 4651-78). Было установлено, что в оптимальных для каждой породы древесины режимах пропитки не наблюдается неравномерности в распределении пропитыва-

шего состава по всей длине образцов (0,06 x 0,03 x 0,5 м).

Известно, что между плотностью древесины и ее физико-механическими свойствами существуют следующие зависимости [4]:

- прочность при сжатии вдоль волокон  $\sigma = a \cdot \rho^{2,25}$ ;
- прочность при сжатии поперек волокон  $\sigma = b \cdot \rho^{2,25}$ ;
- боковая твердость  $H = c \cdot \rho^{2,25}$ .

Было установлено, что аналогичные зависимости наблюдаются и для модифицированной древесины. Ниже приведены значения коэффициентов а, в и с для модифицированной и немодифицированной древесины сосны и, для сравнения, для древесины дуба:

$$a \cdot 10^{-3}, \text{м}^2/\text{с}^2 \quad b, \frac{\text{м}^{4,25}}{\text{кг}^{1,25} \cdot \text{с}^2} \quad c, \frac{\text{м}^{4,25}}{\text{кг}^{1,25} \cdot \text{с}^2}$$

Сосна:

модифицированная .....	112,9	23,6	250,0
немодифицированная ...	103,3	26,8	160,0
Дуб .....	84,6	19,7	153,0

В табл.4 приведены прочностные характеристики модифицированной заболони сосны в зависимости от ее плотности.

Таблица 4

Физико-механические характеристики модифицированной  
древесины заболони сосны с различной плотностью

Плотность модифицированной древесины $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Содержание сухого остатка полимера, %	Прочность при сжатии вдоль волокон $\sigma \pm 2,0$ , МПа	Прочность при сжатии поперек волокон $\sigma \pm 0,3$ , МПа	Твердость $H \pm 0,5$ , МПа
400	11	44,9	3,4	33,5
460	28	50,7	3,5	44,7
510	42	57,7	5,2	51,7
550	53	63,7	6,3	59,4
сосна 360	0	31,7	3,0	15,9
дуб 650	0	54,3	5,6	44,2

Модифицированная древесина сосны достигает более высоких физико-механических показателей (по сравнению с древесиной дуба) при более низких значениях плотности.

Кроме того, варьируя влажность исходной древесины, можно получать модифицированную древесину с заранее заданным комплексом свойств.

Таким образом, модификация древесины в состоянии высокой влажности позволяет пропитывать древесину мягких и малоценных пород и получать композиционные материалы, которые могут заменить в технике твердые, дорогие породы, становящиеся все большей редкостью.

## Библиографический список

1. Пауль Э.Э. К вопросу стабилизации размеров древесины фенолоспиртами //Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1973. С. 41-45.

2. Синюков Н.П. Характер разбухания микросрезов березы и сосны при пропитке фенолоспиртами//Модификация древесины синтетическими полимерами. Минск, 1979. С. 46-50.

3. А.с.1268593 СССР. Полимерная композиция для пропитки древесины/Т.Т.Галаева, В.К.Фуки, Е.В.Смирнова, О.В.Ефремычева, М.Л.Кербер, М.С.Акутин (СССР)//Открытия. Изобретения. 1986. № 41.

4. Справочное руководство по древесине: Пер. с англ.М.: Лесн.пром-сть, 1979. 543 с.

Материал поступил в  
редколлегию 16.12.90.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	3
Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Гребенников С.Ф. Использование отходов производства ацетилцеллюлозы в качестве нетрадиционного сырья для древесностружечных плит .....	4
Васильев В.В., Комарова Е.Е., Жукова Г.И. Влияние "парового удара" на токсичность древесностружечных плит .....	7
Каменков С.Д., Коршунова Н.А., Крылов Л.Л., Тиме Н.С., Пранкевич А.В. Влияние ультразвуковой обработки на свойства карбамидоформальдегидной смолы как связующего для древесностружечных плит .....	II
Коврижных Л.П., Эльберт А.А. Применение персульфата аммония для отверждения фенолоформальдегидных смол .....	18
Коршунова Н.И., Трубиненова Е.А. Исследование отверждения карбамидоформальдегидных смол методом ИК-спектроскопии .....	23
Майбурова Л.В., Глухих В.В., Балакин В.М., Зверев В.В. Исследование влияния добавок кремнийорганических соединений на свойства ДСтП .....	29
Балакина Т.Д., Полугарова О.А., Кочергина Г.Г. Изучение возможности получения добавок для производства древесностружечных плит из лигносульфонатсодержащих сточных вод .....	33
Антакова В.Н., Карташов Н.П., Левинский Ю.Б. Получение плитных материалов из отходов ЦБП .....	40
Багаев А.А., Ефимов В.П. Определение констант фильтрации слоя древесноволокнистой массы .....	45
Балакин В.М., Выдрина Т.С., Бызова М.В., Кислицина Н.Н., Грушина Н.Ф. Огнезащитные составы на основе кубовых остатков производства капролактама .....	49
Балакина Т.Д., Кондакова Е.И., Бунз Е.В., Корнеева Г.П., Громов В.Ф. Влияние азотсодержащих катионных полиэлектролитов на очистку сточных вод производства древесноволокнистых плит .....	55

# Электронный архив УГЛТУ

Самойлов В.А., Синегибская А.Д., Донская Т.А., Старожицкий П.Я. Использование сульфатного мыла лиственных пород древесины в производстве твердых древесноволокнистых плит .....	60
Самойлов В.А., Синегибская А.Д., Донская Т.А., Старожицкий П.Я. Применение таллового лигнина в составе связующего для твердых древесноволокнистых плит .....	65
Фуки В.К., Кузнецова Е.Н., Галаева Т.Т., Кербер М.Л. Влияние влажности древесины на эффективность модификации её карбамидоформальдегидными олигомерами .....	73

## ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Е.Л.Михайлова  
Корректор Э.П.Панфилов

---

Подписано в печать 13.01.82г

Бумага писчая. Плоская печать. Ус.печ.л.4,5 Уч.-изд.л.4,0

Тираж 300 экз. Заказ 209 С № 5

---

Уральский лесотехнический институт им.Ленинского комсомола,  
620032, Свердловск, Сибирский тракт, 37.

Производственное объединение "Полиграфист", цех № 4,  
620151, Свердловск, ул.Тургенева, 20

# Электронный архив УГЛТУ

